

**А.В. Мамченко, Н.Н. Кий, Л.Г. Чернова, И.В. Мисочка**

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СПОСОБОВ  
МОДИФИКАЦИИ ПРИРОДНОГО ДОЛОМИТА НА  
ДЕМАНГАНАЦИЮ ВОДЫ**

*Исследован природный минерал доломит с целью получения зернистой фильтрующей загрузки для очистки воды от растворимых соединений марганца. Установлено, что термически активированный доломит, последовательно обработанный растворами соли двухвалентного марганца и перманганата калия, в условиях эксперимента обладает деманганирующими свойствами.*

Проблема обеспечения населения качественной питьевой водой с каждым годом становится всё острее, что вызвано постоянно возрастающими антропогенной и техногенной нагрузками на водные ресурсы. Это уже привело к тому, что практически все поверхностные, а в отдельных регионах и подземные воды по уровню загрязненности не отвечают требованиям стандарта на источники питьевого водоснабжения [1 – 3].

В перечень химических веществ, загрязняющих природные воды, включены 13 металлов и среди них железо и марганец [4]. Последние вошли в перечень по эстетическому признаку. Содержание этих элементов в питьевой воде не должно превышать соответственно 0,3 и 0,1 мг/дм<sup>3</sup> [5]. Установлено, что марганец неблагоприятно воздействует на высшую нервную деятельность человека [6], а железо, накапливаясь в печени, способствует разрушению её клеток [7]. Поэтому эти элементы, очевидно, скоро будут отнесены к вредным и по токсикологическому признаку. Отдельные страны ужесточили норму содержания марганца в питьевой воде до 0,05 мг/дм<sup>3</sup>.

Источниками водоснабжения служат наземные и подземные воды различной глубины залегания, существенно отличающиеся по химическому составу примесей, что обуславливает многообразие способов их очистки. Если очистка вод от железа является практически решенной задачей, то удаление марганца – проблема более сложная. Несмотря на то, что накоплен значительный научно-исследовательский материал в области изучения процессов деманганации воды, практически эта проблема еще до конца не разрешена. В частности, она актуальна и для Украины.

На рис.1 представлено среднегодовое и максимальное содержание марганца в воде рек Украины. Как видно, максимальное содержание марганца в воде рек Десны (0,5 мг/дм<sup>3</sup>) и Днестра (0,3 мг/дм<sup>3</sup>) значительно превышает норму, а в Дунае и Северском Донце находится на уровне ПДК [8].

© А.В. МАМЧЕНКО, Н.Н. КИЙ, Л.Г. ЧЕРНОВА, И.В. МИСОЧКА, 2008

Кроме того, наблюдается катастрофическое отставание в разработке и вводе в эксплуатацию новых эффективных средств очистки воды от этой примеси.

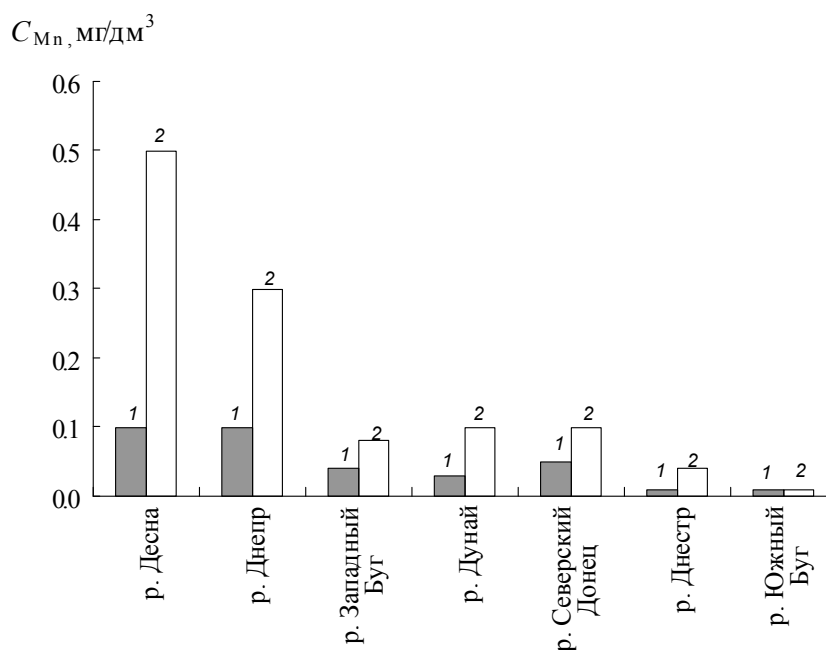


Рис. 1. Среднегодовое (1) и максимальное (2) содержание марганца в реках Украины

На первый взгляд, процессы обезжелезивания и деманганации воды схожи. В обоих случаях  $Me^{2+}$  необходимо окислить до более высокой степени и удалить образовавшиеся труднорастворимые твёрдые фазы. Превращение  $Fe^{2+}$  в  $Fe^{3+}$  за счет окисления растворимым в воде кислородом протекает достаточно легко, тогда как  $Mn^{2+}$  окисляется значительно труднее [9]. Известно несколько способов удаления марганца из воды: аэрирование с подщелачиванием; при помощи сильных окислителей ( $KMnO_4$ ,  $O_3$ ,  $Cl_2$ ,  $H_2O_2$  и др.); коагулирование с подщелачиванием; использование катализаторов; биохимическое окисление и сорбция на H- или Na-катионитовых фильтрах [10 – 12]. Эти способы имеют как свои достоинства, так и недостатки.

Одним из наиболее перспективных методов очистки воды от марганца в настоящее время считается фильтрование через зернистые загрузки, обладающие каталитическими свойствами. Химическая сущность процесса заключается в том, что содержащиеся в исходной воде ионы двухвалентного марганца окисляются растворенным кислородом воздуха в присутствии катализатора, превращаются в нерастворимые соединения марганца и отделяются слоем загрузки. Катализаторами чаще все-

го служат высшие окислы марганца, нанесённые тем или иным способом на зернистую матрицу фильтров [13 – 19]. Такого рода материалы, получившие название модифицированных загрузок, находят широкое применение при очистке воды в фильтрах различного типа. Они представлены под торговыми марками "Birm", "Greensand", "Filox", "Pyrolox", Сорбент – АС, МЖФ и др. В качестве носителя каталитического слоя могут применяться природные минералы (кварцевый песок, глауконит, доломит, цеолит и др.) и искусственные материалы (сульфоуголь, керамзит, дробленый фарфор и др.).

К наиболее эффективным следует отнести загрузки, которые в процессе кондиционирования воды не изменяют существенно свои физико-химические показатели и, соответственно, не увеличивают экологическую нагрузку на окружающую среду. Подобные зернистые загрузки составляют основу квазибезреагентных технологий водоочистки. Необходимость изучения материалов, пригодных для таких методов, диктуется также стремлением использовать отечественные минералы. В [20 – 23] предложено применять в процессах водоочистки Са-Mg-карбонатные породы, в частности доломит. Установлено, что этот природный минерал обладает способностью сорбировать находящиеся в воде примеси, регулировать её рН и стабильность. Геологические запасы доломита в Украине огромны. Некоторые месторождения давно интенсивно эксплуатируются. Сегодня только ОАО "Новотроицкое рудоуправление" Министерства промышленной политики Украины предлагает 9 наименований продукции для предприятий металлургической, химической, сахарной и строительной промышленности. Применение такого материала позволит расширить ассортимент и снизить дефицит фильтрующих загрузок для водоочистки.

Доломит – карбонатная порода, представленная преимущественно минералом доломитом с общей формулой  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ . Физические свойства доломита: твёрдость – 3,5 ÷ 4,0 по шкале Мооса, удельный вес – 2,86 г/см<sup>3</sup>. Магний, входящий в состав доломита, иногда замещается двухвалентным железом, реже марганцем, кобальтом, свинцом, цинком, что, очевидно, и определяет цвет материалов. Известны доломиты окрашенные в белый, серый, зелёный, красноватый цвета, а также бесцветные [24]. Добываемые доломиты различаются химическим составом, имеют своеобразные структурные и текстурные особенности, что и определяет пригодность их применения в различных отраслях промышленности.

Для экспериментов использовали доломит Докучаевского флюсодоломитового комбината (Донецкая обл.), который представлял собой щебень серого цвета с размером кусков 30 – 40 мм. Материал измельчали на

валковой дробилке и рассеивали на отдельные фракции, используя лабораторные сита. В дальнейшем использовали фракцию доломита с размером частиц 0,5 – 1,0 мм. Исходные и полученные термической активацией образцы исследовали дифференциально-термическим методом на дериватографе Q1000 фирмы "МОМ" (Венгрия) при скорости нагрева 10 и 4°С/мин.

Фазовый состав определяли рентгенографическим методом. Дифрактограммы снимали на дифрактометре ДРОН-1. Использовали  $\text{Co-K}_\alpha$ -излучение. Режим работы трубки:  $U = 35$  кв,  $I = 10$  А, скорость развертки – 1 и 2°/мин.

Дифференциально-термический анализ исходного доломита, проведенный стандартным методом [25, 26], показал, что заметная убыль массы доломита начинается при  $\sim 300^\circ\text{C}$ . На дериватограмме зафиксированы два эндотермических эффекта, отражающих ступенчатую декарбонизацию доломита, что совпадает с исследованиями других авторов [18, 21, 27 – 29]. Первый эндотермический эффект в интервале  $730 - 815^\circ\text{C}$  соответствует диссоциации магнезита –  $\text{MgCO}_3$ , второй – в интервале  $815 - 950^\circ\text{C}$  отражает стадию разложения  $\text{CaCO}_3$ . Несмотря на принципиальное подобие кривых ДТА и ДТГ с приведенными в литературе, их характер для данного образца доломита имеет свои особенности. Наблюдаемые эндотермические эффекты не имеют температурного интервала между собой, а следуют один за другим, частично перекрываясь.

Дифрактограммы исходного и подвергнутого термообработке при  $600^\circ\text{C}$  в течение 60 мин образцов практически одинаковы. Набор рефлексов и интенсивность индивидуальных линий мало отличаются. На дифрактограммах фиксируются линии доломита  $d$ , нм: 0,405; 0,370; 0,288; 0,267; 0,254; 0,240; 0,206; 0,201; 0,184; 0,180; 0,178; 0,156; 0,154; 0,147, и линии кальцита: 0,386; 0,304; 0,249; 0,226; 0,209; 0,192; 0,187; 0,158; 0,144. Полученные данные свидетельствуют о том, что нагревание исследуемого доломита в течение 1 ч при  $600^\circ\text{C}$  не приводит к существенному разрушению его структуры. При анализе литературных данных [20, 21, 27 – 30] выявлено, что термообработка доломита в интервале  $500 - 800^\circ\text{C}$  способствует его активации. На основании изложенного были выбраны условия обжига доломита –  $600^\circ\text{C}$ , экспозиция – 60 мин.

Цель данной работы – установление принципиальной возможности получения модифицированной зернистой загрузки на основе данного доломита для деманганации воды.

**Методика эксперимента.** Синтез зернистой загрузки осуществляли следующим образом. Порцию доломита обжигали в муфельной печи в атмосфере воздуха при  $600^\circ\text{C}$  в течение 1 ч. Затем заданную навеску об-

рабатывали раствором соли двухвалентного марганца, или последовательно растворами соли двухвалентного марганца и перманганата калия. Овёрдую фазу отделяли на воронке Бюхнера и отмывали дистиллированной водой до отсутствия иона марганца в промывной воде. Отмытые образцы в первом случае сушили при 180, во втором – 60°C. Полученный по первому методу образец имел светло-коричневый цвет и насыпную массу 1,12 кг/дм<sup>3</sup> (модифицированная зернистая загрузка II). Образец, полученный в результате двухстадийной модификации, был чёрного цвета с насыпной массой 1,11 кг/дм<sup>3</sup> (модифицированная зернистая загрузка I). На основании рентгенофазового анализа показано, что дифрактограммы модифицированных образцов и исходного материала идентичны. При этом не зафиксировано предполагаемых фаз, содержащих марганец. Очевидно, марганец, нанесенный на поверхность зерен доломита, находился в рентгеноаморфном состоянии, или его количество – за порогом чувствительности прибора.

Способность синтезированных образцов зернистой загрузки к деманганации воды была испытана в статических и динамических условиях по известным методикам [7, 10]. Образцы исходного и активированного доломита испытаны в статических условиях. Для сравнения была исследована степень удаления соединений марганца из воды образцами торговых марок "Pyrolox", МЖФ, Сорбент – АС. Аналитическую навеску фильтрующей загрузки массой ~ 1,0 г помещали в колбу с притёртой пробкой, добавляли 0,10 дм<sup>3</sup> модельного раствора сульфата марганца при концентрации Mn<sup>2+</sup> 19,39 мг/дм<sup>3</sup>, приготовленного на основе дистиллированной воды. Для достижения равновесия в системе содержимое колбы перемешивали встряхиванием (термостатируя при 23°C) в течение 15 сут. После достижения равновесия раствор отделяли декантацией. В равновесном растворе измеряли величину рН и определяли фотометрически концентрацию марганца в виде окрашенных комплексов перманганат-ионов [31, 32].

На основе данных химического анализа и материального баланса системы находили количество поглощенных ионов Mn<sup>2+</sup> исследуемыми зернистыми загрузками  $\alpha$  (мг/г):

$$\alpha = \frac{(C_0 - C_p) V_p}{m}, \quad (1)$$

где  $C_0$  и  $C_p$  – концентрация Mn<sup>2+</sup> в исходном модельном и равновесном растворах, мг/дм<sup>3</sup>;  $V_p$  – объем исходного модельного раствора, дм<sup>3</sup>;  $m$  – навеска зернистой загрузки, г.

**Результаты и их обсуждение.** В таблице приведены данные по эффективности поглощения марганца из модельных растворов. Как видно,

все исследуемые загрузки поглощают марганец из раствора. Однако количество поглощенного  $Mn^{2+}$  колеблется от 0,23 мг/г (доломит необожженный и марки МЖФ) до 1,79 мг/г (модифицированная зернистая загрузка I). Согласно полученным результатам абсолютные величины средних значений  $\alpha$  свидетельствуют о том, что степень удаления марганца из модельных растворов исследуемыми материалами убывает в ряду: модифицированная зернистая загрузка I > модифицированная зернистая загрузка II > Руголох > обожженный доломит > Сорбент-АС > МЖФ > необожженный доломит. Достоверность такого заключения подтверждают величины стандартного отклонения  $S(\alpha)$  и доверительного интервала при уровне значимости 0,05  $\Delta(\alpha)$ . Обращает на себя внимание тот факт, что равновесные растворы имеют различные значения рН. В тех случаях, где рН растворов имеет наименьшие значения (необожженный доломит, МЖФ, Сорбент-АС), степень деманганизации модельной воды самая низкая.

Известно, что двухвалентный марганец, содержащийся в подземных водах, чрезвычайно медленно окисляется до трех- и четырехвалентного состояния растворенным в воде кислородом. Скорость окисления в значительной мере зависит от рН среды. При рН < 8 окисление  $Mn^{2+}$  практически не происходит. Достаточно быстрое окисление  $Mn^{2+}$  в  $Mn^{3+}$  и  $Mn^{4+}$  растворенным в воде кислородом достигается только при рН > 9,5 [9]. Эти данные хорошо согласуются с полученными нами результатами на примере обожженного и необожженного доломитов. В условиях эксперимента рН исходной модельной воды в присутствии необожженного доломита изменяется незначительно и достигает в равновесном растворе величины 7,3, при этом количество удаленного  $Mn^{2+}$  составляет 0,23 мг/г. В случае обожженного доломита равновесный раствор имеет рН 9,3 – 9,7, что приводит к росту количества удаленного марганца до 1,7 мг/г.

Поскольку показатель рН питьевой воды нормируется в пределах 6,5 – 8,5, то наиболее оптимальной является модифицированная загрузка I (см. таблицу) как по количеству извлеченного марганца, так и рН обработанной воды. Эффективность очистки модельной воды от двухвалентного марганца исследуемыми зернистыми загрузками приведена на рис. 2. Согласно полученным данным синтезированный нами образец обладает наибольшими деманганирующими свойствами в статических условиях по сравнению с импортными образцами, применяемыми в процессах водоочистки.

Технологический процесс фильтрования воды на зернистых загрузках реализуется в основном методом адгезионного объемного фильтрования в насыпных вертикальных фильтрах. Поэтому образец доломита, модифицированный в два этапа, был испытан в динамическом режиме при подаче модельной воды сверху вниз с линейной скоростью 0,8 м/ч.

Деманганизация модельной воды зернистыми загрузками (рН 7,01, концентрация  $Mn^{2+}$  – 19,39 мг/дм<sup>3</sup>)

Загрузка	Навеска, г	Фильтрат		Кол-во поглощенного $Mn^{2+}$ , мг/г		
		$C_{ост}$ мг/дм <sup>3</sup>	рН	$\alpha$	$S(\alpha)$	$\Delta(\alpha)$
Доломит необоженный	1,2884	16,3041	7,23	0,2395	–	–
	1,0639	17,0846	7,20	0,2167	–	–
	1,5809	15,6537	7,31	0,2363	0,2309	0,014
Доломит обожженный	1,0066	0,9714	9,70	1,8298	–	–
	1,3054	0,2462	9,71	1,4665	–	–
	1,0657	0,2559	9,30	1,7954	1,6972	0,227
Модифицированная зернистая загрузка I*	1,0639	0,7431	8,03	1,7527	–	–
	0,9981	1,9951	7,69	1,7428	–	–
	1,0173	0,3366	8,06	1,8729	1,7895	0,062
Модифицированная зернистая загрузка II**	1,1570	0,0927	8,71	1,6679	–	–
	1,0034	0,8407	8,5	1,8486	–	–
	1,1229	0,2390	8,7	1,7055	1,7404	0,108

Продолжение таблицы.

Сорбент АС	1,2967	11,1984	7,30	0,6317	–	–	–
	1,1459	12,2065	7,04	0,6269	–	–	–
	1,1785	11,9951	7,05	0,6275	0,6287	0,003	0,003
МЖФ	1,614	16,3886	6,84	0,1860	–	–	–
	1,0288	17,0195	6,84	0,2304	–	–	–
	0,9007	16,6780	6,95	0,3011	0,2392	0,058	0,066
Руголох	1,2819	0,8894	7,62	1,4432	–	–	–
	0,8098	3,3935	7,65	1,9754	–	–	–
	1,0764	1,3610	7,74	1,6749	1,6978	0,267	0,302

\* Доломит, модифицированный в две стадии; \*\* доломит, модифицированный в одну стадию.



Лабораторная установка представляла собой стеклянную колонку диаметром 21,9 мм с высотой фильтрующего слоя 20 см. Масса загрузки при этом составляла 83,77 г, а занимаемый объем – 75,47 см<sup>3</sup>. Постоянная подача и расход модельного раствора обеспечивались перистальтическим насосом. Обогащение модельной воды кислородом осуществляли методом излива с высоты 0,6 м. Очистке подвергали имитат – раствор соли Mn<sup>2+</sup> в дистиллированной воде с pH ≈ 7 и концентрацией Mn<sup>2+</sup> 0,21; 0,6 и 4,4 мг/дм<sup>3</sup>.

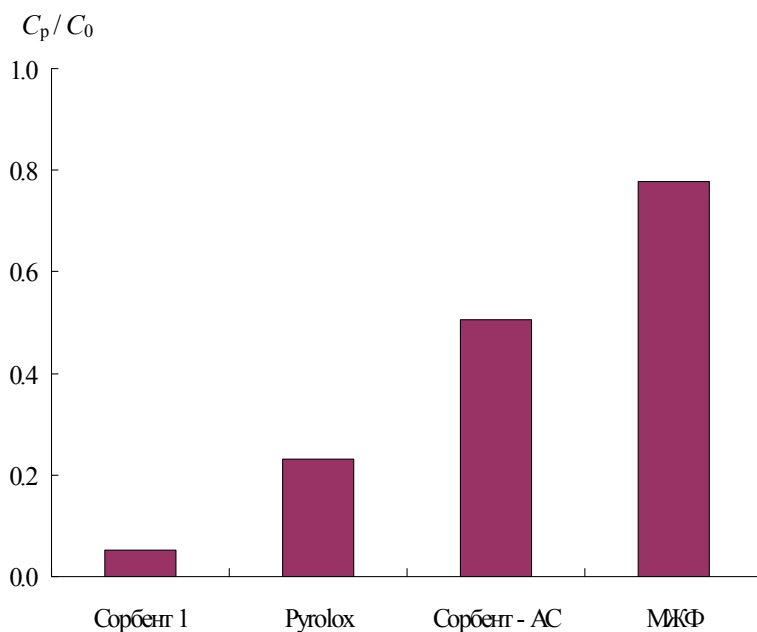


Рис. 2. Эффективность очистки воды от соединений марганца при использовании синтезированной и импортных зернистых загрузок

Через колонку в непрерывном режиме было пропущено 270 дм<sup>3</sup> модельной воды, из них 18 дм<sup>3</sup> с концентрацией Mn<sup>2+</sup> 0,21; 20 дм<sup>3</sup> – 0,6 и 232 дм<sup>3</sup> – 4,4 мг/ дм<sup>3</sup>.

**Выводы.** За весь период испытаний марганец в обработанной воде не был обнаружен. Следовательно, слой диоксида марганца, нанесенный по предлагаемой технологии, прочно закрепляется на поверхности доломита и не смывается потоком фильтруемой воды. Полученные данные свидетельствует о принципиальной пригодности такого рода модифицированной загрузки для очистки воды от Mn<sup>2+</sup>.

**Резюме.** Вивчено природний доломіт з метою отримати зернисту фільтруючу завантажку для очистки води від розчинних сполук марганцю. Встановлено, що термічно активований та послідовно оброблений

розчинами солі двовалентного марганцю і перманганату калію доломіт, в умовах експерименту, має демангануючі властивості.

*A.V. Mamchenko, N.N. Kyu, L.G. Chernova, I.V. Misochka*

## **INFLUENCE OF WAYS OF MODIFYING NATURAL DOLOMITE ON REMOVAL OF MANGANESE FROM WATER IS RESEARCH.**

### Summary

The natural mineral dolomite is investigated with the purpose of obtain of granular filtering loading for clearing water from dissoluble combinations of manganese. Is established, that dolomite heat-treated and consistently after treatment solutions of salt manganese (II) and potassium permanganate, in conditions of experiment, has high ability to removals of manganese.

1. *Гончарук В.В.*//Химия и технология воды. – 1994. – **16**, №5. – С.467 – 472.
2. *Мильнер А.А., Резников Г.Д.* //Там же. – 1996. – **18**, №1. – С.83 – 88.
3. *Лукашевич О.Д.* //Там же. – 2006.– **28**, №2. – С.196 – 206.
4. *Мактаз Э. Д., Прокопов В.А., Толстопятова Г.В.* //Там же. – 1994. – **16**, №2. – С.134 – 139.
5. *ДСанПін "Вода питна. Гігієнічні вимоги до якості води централізованого господарсько – питного водопостачання".* – Затвердж. Мінохорони здоров'я України, наказ №383 від 23.12.96 р.
6. *Зарубин Г.П., Новиков Ю.В.* Современные методы очистки и обеззараживания питьевой воды. – М: Медицина, 1976. – 192 с.
7. *Николадзе Г.И.* Обезжелезивание природных и оборотных вод. – М.: Стройиздат, 1978. – 161 с.
8. *Экологические аспекты современных технологий охраны водной среды* /Под. ред. В.В. Гончарука. – Киев: Наук. думка, 2005. – 400 с.
9. *Золотова Е.Ф., Асс Г.Ю.* Очистка воды от железа, марганца, фтора и сероводорода. – М.: Стройиздат, 1975. – 176 с.
10. *Кульський Л.А., Строчак П.П.* Технология очистки природных вод. – Киев: Вища шк., 1986. – 352 с.
11. *Гончарук В.В., Якимова Т.И.*// Химия и технология воды. – 1996. – **18**, №3. – С.495 – 532.
12. *Николадзе Г.И.* Улучшение качества подземных вод. – М.: Стройиздат, 1987. – 240 с.
13. *Поляков В.Е. Полякова И.Г., Тарасевич Ю.И.* //Химия и технология воды.– 1997. – **19**, №5. – С.493 – 505.

14. *Николадзе Г.И., Минц Д.М., Кастальский А.А.* Подготовка воды для питьевого и промышленного водоснабжения. – М.: Высш. шк., 1984. – 368 с.
15. *Лубочников Н.Т., Правдин Е.П.* //Науч. тр., Сер. "Водоснабжение" – М.: ОНТИ АКХ, 1969. – Вып. **52**, №5. – С.103 – 106.
16. *Драхлин Е.Е.* //Науч. тр., Сер. "Водоснабжение". – М.: ОНТИ АКХ, 1969. – Вып. **52**, №5. – С.107 – 112.
17. *Пат. 2162737 Россия, МКИ В 01 J20/02, 20/06, 20/30, В 01D 39/02 / Д.В. Дудин, Б.О. Бодягин, А.О. Бодягин.* – Оpubл. 10.02.2001, Бюл. № 23.
18. *Кульский Л.А., Булава М.Н. Гороновский И.Т., Смирнов П.И.* Проектирование и расчет очистных сооружений водопроводов. – Киев: Госстройиздат УССР, 1961. – 353 с.
19. *Пат. 49-30958 Япония, МКИ С02В1 1/14.* – Оpubл. 17.08.74.
20. *Кульский Л.А., Шевченко М.А., Гороновский И.Т.* // Улучшение технологии очистки питьевой воды. – Киев: Изд-во АН Украины, 1955. – С.39 – 52.
21. *Шабловская Г.К., Корнилович Б.Ю., Гороновский И.Т.* //Химия и технология воды. – 1983. – **5**, №5. – С. 456 – 458.
22. *Годымчук А.Ю., Ильин А.П.* //Там же. – 2004. – **26**, №3. – С.287 – 297.
23. *Казанцева Н.М., Ильина Л.А. Золотова Т.П. и др.* //Там же. – 1996. – **18**, №5. – С. 555 – 558.
24. *Топоров Н.А., Булак Н.М.* Кристаллография и минералогия. – Л.: Химия, 1972. – 503 с.
25. *Берг Л.Г.* Введение в термографию. – М.: Изд-во АН СССР, 1969. – 395с.
26. *Горшков В.С., Тимашев В.В., Савельев В.Г.* Методы физико-химического анализа вязжущих веществ. – М.: Высш. шк., 1981. – 335 с.
27. *Геологический словарь: В 2-х т.* – М.: Недра, 1960. – Т.2. – 445 с.
28. *Багрянцева Н.Ф., Хвостенков С.И.* // Журн. прикл. химии. – 1968. – **41**, № 6. – С. 1183 – 1190.
29. *Хазанов Е.И., Сафонова Е.Г.* //Тр. юбил. конф. "Физико-химический анализ" (Новосибирск, 11–14 мая 1963 г.). – Новосибирск, 1963. – С. 269 – 276.
30. *Ливсон З.А., Лисовая Е.Д.* //Изв. ВУЗов. Химия и хим технология. – 1968. – **11**, №9. – С. 1054 – 1056.
31. *Вода питьевая: Методы анализа.* – М.: Изд-во. Стандартов, 1984. – 239 с.
32. *Руководство по химическому и технологическому анализу воды.* – М.: Стройиздат, 1973. – 274 с.

Ин-т коллоид. химии и химии воды  
им. А.В. Думанского НАН Украины,  
г. Киев

Поступила 07.12.2006