

Л.А. Мельник

УДАЛЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ Mn(II) ИЗ ВОДЫ ПРИ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗНОМ ОПРЕСНЕНИИ

Институт коллоидной химии и химии воды
им. А.В. Думанского НАН Украины, г. Киев
lumel2903@gmail.com

Изучено влияние природы фонового электролита на кинетику извлечения ионов Mn(II) из модельных растворов в процессе электродиализного опреснения. Показана возможность глубокого удаления марганца из различных типов вод до ПДК для питьевой воды (0,05 мг/дм³) при исходной концентрации марганца 3 – 5 мг/дм³. Предложено использование добавок антискаланта ACUMER 2200 в камерах концентрирования электродиализного аппарата для предотвращения отложения малорастворимых соединений марганца на отдающей поверхности анионообменных мембран в условиях жесткой концентрационной поляризации.

Ключевые слова: антискалант, влияние, марганец (II), предотвращение осадкообразования, удаление, фоновый электролит, электродиализ.

Введение. Ранее нами была изучена кинетика извлечения соединений марганца (II) при электродиализном опреснении модельного раствора, содержащего в качестве фонового электролита хлорид натрия, и показана возможность глубокого удаления марганца из воды (до ПДК для питьевой воды) в указанном процессе [1]. Полученные кинетические кривые свидетельствовали о преимущественном переносе ионов Mn(II) через катионитовую мембрану по сравнению с однозарядными ионами Na⁺.

Однако реальные воды, наряду с ионами натрия, содержат также другие катионы, в том числе двухзарядные (Ca²⁺, Mg²⁺), которые могут оказывать конкурирующее влияние на процесс извлечения марганца. Кроме того, присутствующие в реальных природных водах сульфатные и бикарбонатные анионы способны образовывать с марганцем растворимые комплексные соединения, что также может влиять на этот процесс.

Таким образом, исследование кинетики извлечения соединений $Mn(II)$ из водных растворов в присутствии различных электролитов является актуальной задачей при разработке рекомендаций по электродиализной обработке реальных марганецсодержащих вод.

Кроме того, ранее нами было обнаружено явление осаждения малорастворимых соединений марганца на отдающей поверхности анионообменных мембран в процессе электродиализного опреснения при токах, превышающих предельный ток, что обусловлено взаимодействием сконцентрированных в рассольных камерах ионов $Mn(II)$ с ионами гидроксила, переносимыми через указанные мембраны в условиях жесткой концентрационной поляризации [1]. С целью предотвращения данного нежелательного феномена предложено регулировать pH концентрата соляной кислотой и вводить в рассол восстанавливающий агент (сульфит). Присутствие восстановителя препятствует окислению $Mn(OH)_2$ до менее растворимых оксидов марганца Mn_2O_3 и MnO_2 , снижая вероятность осадкообразования [2].

В [3] отмечалось, что анионы, образующие прочные растворимые комплексные соединения с катионами Mn^{2+} , стабилизируют $Mn(II)$ в растворе, затрудняя процессы его гидролиза. Нами это подтверждено при изучении влияния pH на перенос марганца через катионитовую мембрану МК-40 из растворов, содержащих хлориды, сульфаты и бикарбонаты [4]. В указанном ряду растворов область высокого переноса марганца через мембрану сдвигается в более щелочную область, а pH начала осаждения $Mn(OH)_2$, согласно расчету, составляет соответственно 9,5; 9,7 и 9,9.

Таким образом, можно предположить, что добавление в камеры концентрирования электродиализного аппарата в процессе электромембранного опреснения марганецсодержащих растворов антискаланта с карбоксильными группами будет препятствовать описанному выше нежелательному явлению осаждения гидроксидов марганца на поверхности анионообменных мембран при плотностях тока, превышающих предельную.

Цель данной работы – изучение влияния природы фонового электролита на кинетику удаления ионов $Mn(II)$ в процессе электродиализного опреснения марганецсодержащих вод, а также влияния добавок антискаланта Asimer 2200 в камеры концентрирования электродиализатора на отложение малорастворимых соединений марганца на поверхности мембран.

Методика эксперимента. Опыты осуществляли в шестикамерном электродиализном аппарате, собранном по схеме:

Анод 1 K1 2 A1 3 K2 4 A2 5 K2 6 Катод,

где 3, 5 – камеры обессоливания, 2,4 – камеры концентрирования, 1,6 – электродные камеры. Камеры отделены друг от друга чередующимися мембранами МК-40 (К) и МА-40 (А) соответственно в Na- и Cl-формах. Рабочая площадь одной мембраны – 9,8 см², межмембранное расстояние – 5 мм. В качестве катода и анода использовали платину.

При опреснении использовали модельные растворы, состав которых приведен в табл. 1. Раствор № 4 являлся моделью реальной шахтной воды. Концентрация Mn(II) в модельных растворах составляла 3 – 5 мг/дм³, что в два – три раза превышает наиболее характерные для природных вод концентрации этого компонента [5 – 7].

Таблица 1. Состав модельных растворов, используемых в экспериментальных исследованиях (рН 7,3)

Компонент	Модельный раствор			
	№1	№2	№3	№4 (модель шахтной воды)
NaCl, г-экв/дм ³	0,200	0,134	0,143	0,049
Na ₂ SO ₄ , г-экв/дм ³	–	0,043	–	0,028
NaHCO ₃ , г-экв/дм ³	–	0,023	–	0,015
CaCl ₂ , г-экв/дм ³	–	–	0,014	0,009
MgCl ₂ , г-экв/дм ³	–	–	0,043	0,027
Mn, мг/дм ³	5	5	5	3 – 5
Σ(без Mn), г-экв/дм ³	0,200	0,200	0,200	0,128

В опытах по опреснению в камерах обессоливания 3, 5 с линейной скоростью 1,5 – 2,5 см/с циркулировал раствор (220 – 350 дм³), содержащий марганец. Камеры концентрирования 2, 4 перед началом каждого эксперимента заполняли 0,2 М раствором хлорида натрия с рН 3,5. В процессе электродиализа раствор из камер обессоливания периодически отбирали для анализа содержания марганца, солей жесткости, ионов натрия, сухого остатка.

В опытах по изучению влияния антискаланта Asimer 2200 на осаждение малорастворимых соединений марганца на поверхности анионитовой мембраны А2 (со стороны камеры концентрирования 4) через камеры обессоливания 3, 5 с линейной скоростью 6,3 см/с циркулировал раствор (0,5 дм³), содержащий 0,07 моль/дм³ хлорида натрия и 0,03 моль/дм³ сульфата натрия. В камерах концентрирования 2, 4 с линейной скоростью 3,3 см/с циркулировал модельный раствор, имитирующий рассолы, образуемые при электродиализном опреснении. Данный раствор содержал 43,8 г/дм³ NaCl, 17,8 г/дм³ Na₂SO₄, 50 мг/дм³ Mn (II) и имел различные значения pH и концентрации антискаланта. Опыты осуществляли в течение 3,5 ч в гальваностатическом режиме при плотности тока 1,5 А/дм². После завершения эксперимента анионообменную мембрану А2 со стороны камеры концентрирования фотографировали и заливали 0,1 М раствором соляной кислоты с добавлением сульфита натрия. Через 24 ч раствор над мембраной переносили в мерный цилиндр, после чего определяли в нем содержание марганца. На основании полученных результатов рассчитывали количество осажденных на мембране оксидов марганца.

Перед каждым экспериментом по исследованию влияния антискаланта на процесс электродиализа в электродиализную ячейку помещали свежий образец мембраны МА-40 и осуществляли обработку 0,2 М раствора хлорида натрия в течение двух часов при плотности тока 1,0 А/дм². Во всех проведенных опытах марганец вводили в раствор в виде MnCl₂. В электродные камеры 1, 6 подавали в циркуляционном режиме 0,1 М раствор сульфата натрия.

Результаты и их обсуждение. На рис. 1 представлены данные об изменении концентрации марганца при опреснении модельных растворов, содержащих электролиты различной природы.

Как видно из данного рисунка, содержание марганца во всех опресняемых растворах постепенно снижается. Обращает на себя внимание тот факт, что в модельных растворах, содержащих катионы Ca²⁺ и Mg²⁺, скорость убывания концентрации марганца ниже, чем в растворах, содержащих лишь катионы Na⁺, а выход по току ионов Mn²⁺ в начальный период опреснения в растворах, содержащих лишь катионы натрия, в 1,3 раза выше аналогичного показателя в растворах, содержащих ионы жесткости (рис. 2).

Таким образом, очевидно наличие конкурирующего влияния двухзарядных катионов Ca²⁺ и Mg²⁺ на электромиграцию марганца через

катионитовую мембрану. Влияние природы анионов на кинетику удаления марганца в процессе электродиализного опреснения не выявлено, так как кривые 1, 2 на рис. 1 и 2 практически совпадают.

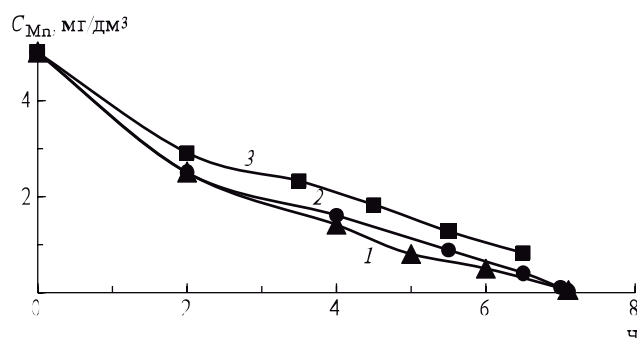


Рис. 1. Изменение концентрации марганца при электродиализном опреснении модельных растворов: № 1 (1), № 2 (2), № 3 (3). Мембраны МА-40 и МК-40. $I = 0,75 \text{ A/dm}^2$.

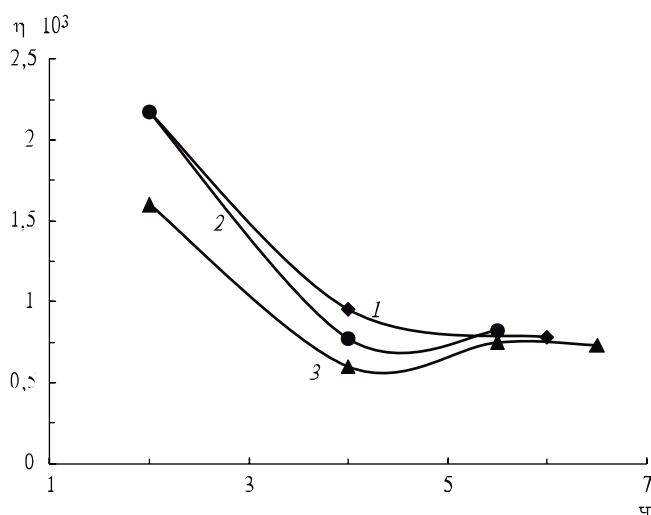


Рис. 2. Изменение выхода по току марганца при электродиализном опреснении $0,2 \text{ M}$ модельных растворов электролитов: №1 (1), № 2 (2), № 3 (3). Мембраны МА-40 и МК-40. $I = 0,75 \text{ A/dm}^2$.

Как видно из рис. 2, выход по току марганца во всех исследованных растворах в процессе опреснения уменьшается. Это связано с обеднением примембранной области по преимущественно переносимому катиону, каковым является двухзарядный катион Mn^{2+} .

Таким образом, можно утверждать, что, несмотря на образование в модельных растворах различных комплексных соединений $Mn(II)$ с неорганическими лигандами (Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^-) [4], электромиграция его через катионообменную мембрану осуществляется в виде катиона Mn^{2+} .

На рис. 3, а, б представлена кинетика извлечения при электромембранном опреснении компонентов марганецсодержащего раствора, моделирующего реальную шахтную воду (см. табл. 1, раствор № 4).

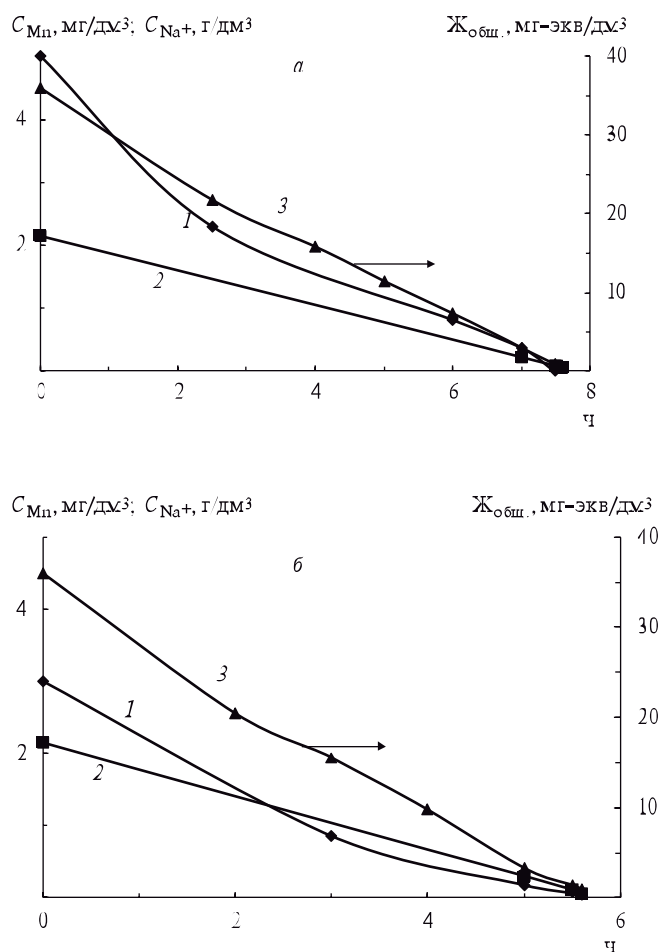


Рис. 3. Кинетика удаления ионов $Mn(II)$ (1), Na (2), солей жесткости (3) при опреснении модельного раствора № 4 (см. табл. 1) с исходным содержанием марганца 5 (а) и 3 мг/дм³ (б). Объем опресняемого раствора – 350 (а) и 250 см³ (б).

Из данного рисунка видно, что, наряду со снижением концентрации солей жесткости и ионов натрия, в растворе снижается также

концентрация марганца, достигая в конечном диализате $0,05 \text{ мг/дм}^3$ (ПДК для питьевой воды) и ниже. При этом сухой остаток конечного диализата составляет $200 - 220 \text{ мг/дм}^3$. Обнаружено, что повышение концентрации марганца в исходном растворе требует более глубокого опреснения раствора с целью снижения концентрации марганца в опресненной воде до ПДК для питьевой воды.

Как отмечалось выше, концентрация Mn(II) в используемых модельных растворах ($3 - 5 \text{ мг/дм}^3$) в два – три раза выше обычно встречающейся концентрации марганца в природных водах.

Таким образом, можно предположить, что при электродиализном опреснении реальных природных вод достижение требуемой степени очистки воды от соединений Mn(II) будет наблюдаться при более высоком солесодержании диализата.

Результаты исследования влияния антискаланта на образование малорастворимых форм марганца на отдающей поверхности анионо-обменной мембраны в условиях жесткой концентрационной поляризации приведены на рис. 4 и в табл. 2.

Как видно из полученных данных, добавление в концентрат антискаланта поликарбоксилатного типа Acumer 2200, используемого для борьбы с образованием CaCO_3 [5], предотвращает образование гидроксидов марганца и особенно эффективно при одновременном подкислении рассола до $\text{pH } 3,5 - 4$. Концентрация Acumer 2200 в рассольной камере была выбрана нами на основании руководства по использованию антискалантов, в соответствии с которым типичной концентрацией данного антискаланта на практике является концентрация $10 - 30 \text{ мг/дм}^3$.

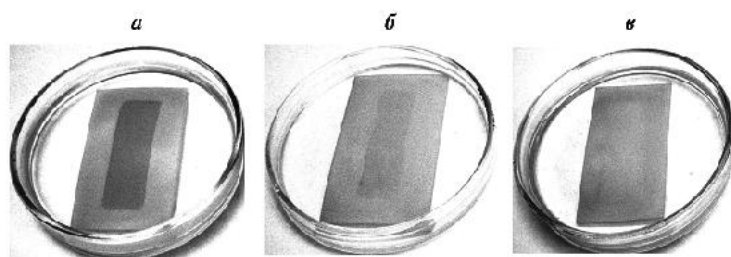


Рис. 4. Внешний вид мембраны MA-40 со стороны камеры концентрирования при различном pH раствора в этой камере в отсутствии или присутствии поликарбоксилатного антискаланта Acumer 2200 : а – $\text{pH } 7,3$, Acumer 2200 – 0 мг/дм^3 ; б – $\text{pH } 7,3$, Acumer 2200 – 10 мг/дм^3 ; в – $\text{pH } 4$, Acumer 2200 – 10 мг/дм^3 .

Таблица 2. Влияние добавок антискаланта Асимер 2200 и соляной кислоты в камере концентрирования на количество оксидов марганца на рассольной стороне анионитовой мембраны (Q) (в расчете на марганец)

рН	$C_{\text{Асимер2200}}$, мг/дм ³	Q, мкг/см ²
7,3	0	0,57
7,3	10	0,17
4	10	0,07
3,5	10	0,02

Поскольку для борьбы с отложением CaCO_3 и $\text{Mg}(\text{OH})_2$ на поверхности анионообменных мембран со стороны камеры концентрирования в эту камеру добавляют антискалтанты, как правило, совместно с подкислением рассола до рН 3,5 – 4, можно заключить, что использование данного приема будет эффективно противодействовать осаждению на рассольной стороне анионитовых мембран также и малорастворимых соединений марганца.

Выводы. Таким образом, исследована кинетика удаления соединений $\text{Mn}(\text{II})$ из растворов различного состава, и показана возможность получения диализатов с концентрацией марганца 0,04 – 0,05 мг/дм³ при исходном содержании данного микроэлемента в растворе 3 – 5 мг/дм³. Общее солесодержание диализатов при этом достигает 0,2 – 0,3 г/дм³.

Анализ кинетических кривых свидетельствует, что электромиграция $\text{Mn}(\text{II})$ через катионообменную мембрану осуществляется в виде катиона Mn^{2+} , несмотря на образование в модельных растворах различных комплексных соединений $\text{Mn}(\text{II})$ с неорганическими лигандами (Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^-). Это связано с тем, что двухзарядный катион Mn^{2+} обладает преимущественным переносом через данные мембраны.

Показано, что добавление в концентрат антискаланта поликарбоксилатного типа Асимер 2200, используемого для борьбы с образованием CaCO_3 , предотвращает образование гидроксидов марганца на поверхности анионообменной мембраны со стороны камеры концентрирования особенно эффективно при одновременном подкислении рассола до рН 3,5 – 4.

Резюме. Досліджено вплив природи фонового електроліту на кінетику вилучення іонів $\text{Mn}(\text{II})$ з модельних розчинів у процесі електродіалізного опріснення. Показано можливість глибокого

видалення марганцю з різних типів вод до гранично-допустимої концентрації для питної води (0,05 мг/дм³) при вихідній концентрації марганцю 3 – 5 мг/дм³. Запропоновано використання добавок анти-скаланту ACUMER 2200 у камерах концентрування електродіалізного апарату для запобігання відкладення малорозчинних сполук марганцю на поверхні аніонообмінних в камері концентрування мембран в умовах жорсткої концентраційної поляризації.

L.A. Melnyk

MANGANESE (II) COMPOUNDS REMOVAL DURING ELECTRODIALYSIS TREATMENT OF WATER

Summary

The influence of the nature of background electrolyte on Mn (II) kinetics removal during electrodialysis treatment of modelling solutions is studied. The opportunity of deep removal of manganese from various types of waters up to permissible concentration for potable water (0,05 mg/L) is shown at initial concentration of manganese in solution of 3 – 5 mg/L. The use of addition of the ACUMER 2200 antiscalants in the concentrating chambers of the electrodialysis device for prevention of the deposition of slightly soluble manganese compounds on the giving surface of the anionexchange membranes in conditions of hard concentration polarization is offered.

Список использованной литературы

- [1] *Пилипенко А.Т., Мельник Л.А., Гребенюк В.Д., Меляева Б.К., Евжанов Х.Н., Стрижак Н.П.* // Докл. АН СССР. – 1991. – 320, № 4. – С. 926 – 930.
- [2] *Melnyk L., Goncharuk V.* // Desalination. – 2009. – 241. – P. 49 – 56.
- [3] *Линник П.Н., Набиванец Б.И.* Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах – Л. : Гидрометеиздат, 1986. – 268 с.
- [4] *Мельник Л.А., Гребенюк В.Д.* // Электрохимия. – 1996. – 32, № 2. – С. 273 – 276.
- [5] *Manganese in Drinking Water. Background document for development of WHO Guidelines for drinking water Quality. World Health Organization WHO/SDE/WSH/03.04/104/Rev/1.* – 2011. – 21 p.
- [6] *Gabriela N., Lesny J., Michalik I.* // Hung. Electronic J. Sci. – 2010. – P. 1 – 16.
- [7] *Гасанов М.А.* // Ползуновский альманах. – 2004. – № 4. – С. 221 – 223.

Поступила в редакцию 04.07.2014 г.