

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ ІМЕНІ ГОРЯ СІКОРСЬКОГО»
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ**

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ ІМЕНІ ГОРЯ СІКОРСЬКОГО»
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ**

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

ТВЕРДОХЛІБ МАРІЯ МИКОЛАЇВНА

УДК 628.161.2:546.72:546.71

**ДИСЕРТАЦІЯ
ІНТЕНСИФІКАЦІЯ ПРОЦЕСІВ ОЧИЩЕННЯ ВОДИ ВІД СПОЛУК
ЗАЛІЗА ТА МАРГАНЦЮ**

21.06.01 – екологічна безпека
технічні науки

Подається на здобуття ступеня кандидата технічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ М. М. Твердохліб

Науковий керівник: Гомеля Микола Дмитрович, д.т.н., професор

Київ – 2019

АНОТАЦІЯ

Твердохліб М. М. Інтенсифікація процесів очищення води від сполук заліза та марганцю. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 21.06.01 – Екологічна безпека. – Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського». – Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», Київ, 2019.

Дисертаційна робота присвячена розробці екологічно безпечних методів інтенсифікації процесів очищення води від сполук заліза та марганцю.

Очищення природних вод від сполук заліза та марганцю має ключове значення, враховуючи токсичність цих елементів, які здатні акумулюватися в живих організмах, досягати високих концентрацій та надавати негативного впливу на здоров'я людей.

На сьогоднішній день існує ряд типових технологій знезалізнення та деманганзації води, що представлені у першому розділі дисертаційної роботи. Також опубліковано багато робіт, в яких описано очищення води від іонів заліза та марганцю методами сорбції, іонного обміну, баромембранними методами, аеруванням та фільтруванням, каталітичним окисленням та електрокоагулюванням. Однак більшість із перелічених методів мають суттєві недоліки.

Часто в процесах водопідготовки для очищення води від сполук заліза застосовують метод «спрощеної аерації», що полягає в окисненні сполук заліза киснем за рахунок попередньої аерації води з наступним фільтруванням її на швидких фільтрах. Внаслідок гідролізу іонів заліза утворюється осад, який призводить до забруднення фільтруючого матеріалу. Разом з цим різко знижується продуктивність устаткування. При застосуванні ультрафільтраційних або нанофільтраційних установок

відбувається забруднення мембрани гідроксидами заліза, внаслідок чого вона втрачає свої експлуатаційні можливості.

Видалення з води сполук марганцю є більш складнішим завданням, оскільки для його окиснення до нерозчинної форми потрібні більш потужні окисники та створення певних умов. Зазвичай в технологіях водоочищення для деманганзації води застосовують фільтруючі природні матеріали модифіковані перманганатом калію. Застосування сильних окисників передбачає використання додаткового обладнання для їх дозування, а також створення місць зберігання та приготування робочих розчинів. Представлені на ринку України фільтрувальні матеріали для вилучення сполук заліза та марганцю є дорогими та часто відповідають заявленим характеристикам.

У роботі представлені фізико-хімічні характеристики матеріалів та загрузок, наведені кількісні характеристики водних середовищ, що були використані в процесі дослідження. Також описана методологія проведення експерименту та вказані методи визначення основних кількісних та якісних параметрів дослідження. Приведено перелік обладнання, що використовувалось під час проведення дослідів. Описано формули по яким проводились розрахунки, а також представлено методи математичної обробки експериментальних даних. Все це детально описано у другому розділі дисертаційної роботи.

На першому етапі досліджень було встановлено, що ступінь окислення заліза у водному середовищі залежить від часу контакту води з повітрям та реакції середовища, а також від початкової концентрації металу у воді. Виходячи з отриманих результатів було розраховано константи швидкості процесу окислення іонів заліза в розчинах приготованих на артезіанській та дистильованій воді. В процесі математичного моделювання було встановлено порядок реакції окислення заліза у воді, що залежав від його початкових концентрацій та вмісту кисню.

В подальшому було проведено оцінку іонообмінного вилучення іонів заліза з води та вплив іонів жорсткості на їх спільну сорбцію. Визначено, що

слабокислотний катіоніт Dowex Mac-3 в Na^+ -формі забезпечує ефективне знезалізнення та пом'якшення води при початковій концентрації іонів заліза $0,6 \text{ мг/дм}^3$ і жорсткості порядку 4 мг/дм^3 . Було досягнуто зниження концентрації заліза до $0,05 - 0,15 \text{ мг/дм}^3$ та зниження жорсткості води до $0,05 - 0,12 \text{ мг-екв/дм}^3$. Іоніт в кислій формі не забезпечував ефективного зниження жорсткості, Концентрація іонів жорсткості знизилася до $0,2 - 0,7 \text{ мг-екв/дм}^3$.

Катіоніт КУ-2-8 незалежно від форми забезпечує зниження жорсткості до $0,02 - 0,12 \text{ мг-екв/дм}^3$ та залишкової концентрації заліза $0,05 - 0,20$. Показано, що в Ca^{2+} -формі він добре сорбує іони заліза, навіть при відсутності доступу кисню. При початковому вмісті заліза 26 мг/дм^3 відбувалося зниження його концентрації до $0,15 - 6,45 \text{ мг/дм}^3$.

З огляду на отримані результати було вивчено процеси одночасного вилучення іонів жорсткості та заліза за допомогою суміші сильнокислотного катіоніту КУ-2-8 в Na^+ -формі та слабокислотного катіоніту Dowex MAC-3 в H^+ формі при різних об'ємних співвідношеннях. Залишкова жорсткість в середньому становила $0,7 \text{ мг-екв/дм}^3$, вміст заліза не перевищував $0,25 \text{ мг/дм}^3$. Для більш ефективного проходження процесу окислення іонів заліза було розглянуто застосування суміші катіоніту КУ-2-8 в Na^+ -формі та аніоніту АВ-17-8 в ClO_2^- -формі. Дана суміш забезпечувала ефективне знезалізнення та пом'якшення води, а також її знезараження, за рахунок дії залишкового хлору у воді. Концентрації іонів заліза та жорсткості знизилися до $0,05 \text{ мг/дм}^3$ та $0,1 \text{ мг-екв/дм}^3$ відповідно за початкових концентрацій 15 мг/дм^3 та $4,4 \text{ мг-екв/дм}^3$.

Встановлено, що високої ефективності очищення води від іонів заліза можна досягти при фільтруванні її через аніоніт АВ-17-8 в змішаній ClO_2^- , CO_3^{2-} та OH^- -формі. При цьому ефективність знезалізнення води за рахунок використання хлорат аніонів зростає із збільшенням об'єму іоніту. Залишкові концентрації активного хлору легко видаляються після фільтрування води через активоване вугілля. За високих концентрацій іонів заліза $60 - 120 \text{ мг/дм}^3$

ефективність його окиснення при фільтруванні води через аніоніт АВ-17-8 в змішаній $\text{ClO}_2^-/\text{OH}^-$ формі визначається значеннями рН середовища ($\text{pH} \geq 7$).

Для видалення сполук заліза з води було розроблено метод модифікації катіоніту Dowex Mac-3 сполуками заліза та марганцю. При застосуванні катіоніту Dowex Mac-3 модифікованого сполуками марганцю концентрація заліза в очищеній воді не перевищувала $0,3 \text{ мг/дм}^3$, а при застосуванні катіоніту Dowex Mac-3 обробленого сполуками заліза забезпечувалося зниження концентрації заліза з 15 до $0,1-0,2 \text{ мг/дм}^3$. В подальшому ефективність каталізаторів знижувалась по мірі забруднення його гідроксидом заліза.

В якості каталізатора було використано водну суспензію магнетиту. Встановлено, що взаємності від дози магнетиту та часу контакту відбувалося ефективно видалення іонів заліза. За низьких концентрацій заліза зниження його вмісту до рівня ГДК досягається за 4 години при дозі 100 мг/дм^3 та за 1 годину при дозі 200 мг/дм^3 . За високих концентрацій ефективно знезалізнення відбувається при дозі магнетиту $500-1000 \text{ мг/дм}^3$. Недоліком застосування магнетиту є його фізична форма у вигляді дрібнодисперсної суспензії у розчині. Для покращення умов використання магнетиту було розроблено метод його нанесення на іонообмінну смолу. Встановлено, що застосування такого каталітичного фільтрувального завантаження значно прискорює процес очищення води від сполук заліза. Відбувається це за рахунок сорбційної та каталітичної дії сорбенту, який забезпечує видалення заліза на $50-90\%$ за 1 годину. Тому було запропоновано пілотну установку по знезалізненню води, що включає в себе каталітичний фільтр на основі катіоніту КУ-2-8, модифікованого магнетитом та фільтр з завислим полістирольним завантаженням, для повного видалення осаду. В результаті роботи установки спостерігалось зниження концентрацій залишкового заліза $\leq 0,2 \text{ мг/дм}^3$ в очищеній воді на протязі довгого часу фільтр циклу. Були проведені дослідження по визначенню оптимальної швидкості фільтрування. Встановлено, що при швидкостях $1,5 - 4,5 \text{ м/год}$

відбувається рівномірне накопичення осаду в товщі фільтрувального завантаження, що призводить до ефективного окиснення іонів заліза та подовженню фільтроциклу. Детально всі головні дослідження описано у третьому розділі дисертаційної роботи.

В четвертому розділі наведені методи вилучення сполук марганцю з води. При дослідженні процесу окиснення іонів марганцю у водному середовищі було встановлено, що значний вплив на проходження процесу має рН середовища та аерування розчину. Як показали дослідження протягом 24-х годин відстоювання розчинів марганцю з концентраціями від 1 до 20 мг/дм³ при вільному контакті з повітрям, окиснення іонів марганцю було незначним і становило лише 10 – 20 %. При підвищенні рН розчину до 8,5 – 9,5 та барботуванні повітря, було встановлено, що ефективність вилучення іонів марганцю також залежить від його концентрації. Так при концентрації марганцю 2 мг/дм³ ступінь вилучення сягав 67,5 % за рН=9,5, а за концентрацій марганцю 15 і 30 мг/дм³ був відповідно 24,0 і 26,7 %. Мінімальна залишкова концентрація марганцю у розчині була 0,65 мг/дм³ за рН=9,5.

Проведено дослідження застосування гіпохлориту натрію в ролі окисника при очищенні артезіанської води від іонів марганцю. За статичних умов було визначено, що на ступінь вилучення марганцю впливає як його початкова концентрація у воді так і доза гіпохлориту натрію. При цьому очищення води від іонів марганцю проходить ефективніше з початковими концентраціями вище 5 мг/дм³. За концентрації іонів марганцю 30 мг/дм³ було досягнуто повного його вилучення за 4 години відстоювання при стехіометричному співвідношенні марганцю та гіпохлориту натрію у воді та при будь яких надлишках окисника.

Для інтенсифікації процесу вилучення сполук марганцю з води за вихідних концентрацій 1-30 мг/дм³ було застосовано магнетит. Показано, що при дозі магнетиту 500 мг/дм³ було досягнуто зниження концентрацій марганцю на 15-60 %. При підвищенні дози магнетиту до 1000 мг/дм³

ефективність вилучення марганцю склала 23-80 % . Виходячи з цього видно, що вилучення марганцю за невеликих концентрацій відбувається менш ефективно, в порівнянні з іонами заліза. Значно вищої ефективності очищення води від марганцю було досягнуто при застосуванні магнетиту дозою 500 мг/дм³ за рН=9,0 та борбатуванні повітря або перемішуванні розчину. В цьому випадку ступінь очищення сягав 90 % при концентраціях 1 і 5 мг/дм³ протягом 5-ти годин аерування.

Приведено результати досліджень по застосуванню катіоніту КУ-2-8, модифікованого сполуками заліза з отриманням магнетиту. Показано, що за статичних умов застосування такого катіоніту забезпечило очищення води від іонів марганцю на 55-63 % протягом 24-х годин контакту. Використання катіоніту та додаткового аерування значно прискорює процес очищення води від сполук марганцю, в результаті чого ступінь очищення за 5 годин обробки води сягав 90-99 % при вихідних концентраціях марганцю 1-30 мг/дм³.

В подальшому було досліджено роботу пілотної установки для вилучення сполук марганцю з води. В якості фільтрувального завантаження використовували катіоніт КУ-2-8, модифікований магнетитом. Показано, що за початкової концентрації марганцю у водопровідній воді 5 мг/дм³ було досягнуто повного його вилучення. Проте при використанні катіоніту в Na⁺-формі відмічено збільшення рН середовища на рівні 9,1-9,3. У разі застосування катіоніту КУ-2-8 в Ca²⁺-формі, рН очищеної води не змінювався будучи в межах 8,2-8,5 при цьому забезпечувалося повне вилучення іонів марганцю.

На основі отриманих результатів в п'ятому розділі представлено технологічну схему очищення артезіанської води від сполук заліза та марганцю. Запропоновано використання фільтрувального завантаження на основі іонообмінної смоли та магнетиту. Розраховано економічний ефект впровадження даної технології, що становить 0,80 коп/м³ очищеної води.

Ключові слова: знезалізнення, деманганація, іони жорсткості, іони заліза, іони марганцю, магнетит, каталізатор, сорбент.

SUMMARY

Tverdokhleba M. Intensification of water purification processes from iron and manganese compounds. – Manuscript.

Dissertation for the degree of candidate of technical sciences on specialty 21.06.01– environmental safety. – National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute» – National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute», Kyiv, 2019.

The dissertation is devoted to the development of the ecologically safe methods of the intensification of the water purification processes from iron and manganese compounds.

The purification of the natural waters from the compounds of iron and manganese is one of the importance given the toxicity of these elements that can accumulate in the alive organisms, achieve the high concentrations and impose a negative impact on human health.

Today, there are a number of typical technologies of disinfection and demagnetization of water, which are presented in the first part of the dissertation. Many works have also been published which describe the purification of water from iron ion and manganese by sorption, ion exchange, barometric methods, aeration and filtration, catalytic oxidation and electrocautery. However, most of the listed methods have significant disadvantages.

Often in the processes of water treatment for the purification of water from iron compounds, the method of "simplified aeration" is used, which is to oxidize iron compounds with oxygen due to preliminary aeration of water, followed by filtration of it on fast filters. Due to the hydrolysis of iron ions, a precipitate forms, which leads to contamination of the filtering material. Together with this, the sharp decline in the productivity of the equipment. When using ultrafiltration or nanofiltration plants, the membrane is contaminated with iron hydroxides, resulting in the loss of its operational capabilities.

Removal of water from compounds of manganese is a more complex task since its oxidation to an insoluble form requires more powerful oxidants and the creation of certain conditions. Usually, in water treatment technologies for water demagnetation, filtering natural materials modified with potassium permanganate are used. The use of strong oxidants involves the use of additional equipment for their dosage, as well as the creation of storage sites and preparation of working solutions. Filtration materials for the removal of iron and manganese compounds which presented on the Ukrainian market are expensive and often meet the declared characteristics.

The physicochemical characteristics of materials and loads are presented in this work, the quantitative characteristics of the water environments used in the study process are presented. Also described is the methodology of conducting an experiment and the methods of determining the basic quantitative and qualitative research parameters are described. The list of equipment used during the experiments is given. The formulas for calculations were described, as well as the methods of mathematical processing of experimental data. All this is described in detail in the second part of the dissertation.

In the first stage of the research, it was found that the degree of iron oxidation in the water environment depends on the time of contact of water with air and the reaction of the environment, as well as from the initial concentration of metal in water. Based on the obtained results, the rate constants of the oxidation process of iron ions in solutions prepared on artesian and distilled water were calculated. In the process of mathematical modeling, the order of the reaction of iron oxidation in the water was determined, which depended on its initial concentrations and the oxygen content.

Subsequently, an estimation of the ion exchange for the removal of iron ions from water and the influence of ions of rigidity on their common sorption was carried out. It has been determined that weakly acid Dowex Mac-3 cationite in Na^+ -form provides effective disinfection and softening of water at an initial concentration of iron ions of $0,6 \text{ mg/dm}^3$ and a rigidity of about 4 mg/dm^3 . It was

achieved by reducing the iron concentration to 0,05-0,15 mg/dm³ and reducing the stiffness of water to 0,05-0,12 mg-eq/dm³. The ionite in the acid form didn't provide an effective reduction in rigidity, the concentration of rigidity ions dropped to 0,2-0,7 mg-eq/dm³.

The cationite KY-2-8, regardless of form, provides a reduction of stiffness to 0,02-0,12 mg-eq/dm³ and a residual iron concentration of 0,05-0,20. It is shown that in Ca²⁺-form it adsorbs iron ions well, even in the absence of oxygen access. At initial content of iron 26 mg/dm³ there was a decrease in its concentration to 0,15-6,45 mg/dm³. Taking into the obtained results, processes of simultaneous removal of the rigidity ions and iron by means of a mixture of strong-acid cation exchangers KY-2-8 in the Na⁺-form and weakly acidic Dowex Mac-3 cations in the H⁺ form at various volumetric ratios were studied. The residual hardness averaged 0,7 mg-eq/dm³, the iron content did not exceed 0,25 mg/dm³. For a more effective passage of the oxidation process of the iron ions, the use of a mixture of cation exchangers KY-2-8 in the Na⁺-form and an anion exchange agent AB-17-8 in ClO₂⁻-form was considered. This mixture provided effective disinfection and softening of water, as well as its decontamination, due to the action of residual chlorine in the water. The concentrations of the iron ions and the stiffness decreased to 0,05 mg/dm³ and 0,1 mg-eq/dm³, respectively, at initial concentrations of 15 mg/dm³ and 4,4 mg-eq/dm³.

It has been established that high efficiency of water purification from the iron ions can be achieved by filtering it through an anion exchange agent AB-17-8 in a mixed ClO₂⁻, CO₃²⁻ and OH⁻-form. At the same time, the efficiency of removal of iron from water due to the use of chloride anions increases with the increase in ion exchanger volume. Residual concentrations of active chlorine are easily removed after filtering water through activated carbon. At high concentration soft the iron ions 60-120 mg/dm³, the effectiveness softs oxidation in the water filtration through anion exchange of AB-17-8 in a mixed ClO₂⁻/OH⁻ form is determined by the pH values of the environment (pH ≥ 7).

For the removal of the iron compounds from the water, a method for modifying of the Dowex Mac-3 cationite with iron and manganese compounds was developed. Using of Dowex Mac-3 modified manganese compounds, the iron concentration in the purified water did not exceed $0,3 \text{ mg/dm}^3$, while using Dowex Mac-3 cationite treated with the iron compounds, the iron concentration was reduced from 15 to $0,1-0,2 \text{ mg/dm}^3$. Then the efficiency of the catalysts decreased with the degree of pollution with its hydroxides of iron.

As a catalyst, an aqueous suspension of magnetite was used. It was established that depending on the dose of magnetite and contact time, effective removal of iron ions occurred. At low of iron concentrations, reducing its content to the level of Extremely Diluted Concentration is achieved in 4 hours at a dose of 100 mg/dm^3 and 1 hour at a dose of 200 mg/dm^3 . At high concentrations, effective disinfection occurs at a dose of magnetite $500-1000 \text{ mg/dm}^3$. The disadvantage of using magnetite is its physical form in the form of a fine dispersion in solution. To improve the conditions for the use of magnetite, a method for depositing it on an ion exchange resin was developed. It has been established that the application of such catalytic filtration loading significantly accelerates the process of the purifying water from the iron compounds. This is due to the sorption and catalytic action of the sorbent, which provides iron extraction of 50-90 % in 1 hour. Therefore, a pilot plant for the disinfection of the water was proposed, which included a catalytic filter based on magnetite-modified cation exchanger KY-2-8 and a filter with suspended polystyrene loading, for the complete removal of the sediment. As a result of the installation, there was a decrease in the concentrations of residual iron $\leq 0,2 \text{ mg/dm}^3$ in purified water over a long-time cycle filter. Researches were conducted to determine the optimal filtering speed. It was established that at speeds of $1,5-4,5 \text{ m/h}$ there is a uniform accumulation of sediment in the thickness of the filter loading, which leads to the effective oxidation of iron ions and prolongation of the filter cycle. In detail, all major studies are described in a third part of the dissertation.

In the fourth part, the methods of extracting manganese compounds from water are given. In the study of the process of oxidation of manganese ions in the water environment, it was found that significant influence on the passage of the process has the pH of the medium and the administration of the solution. As the researches have shown during the 24-hour exposure to manganese solutions with concentrations of 1 to 20 mg/dm³ under free contact with air, the oxidation of manganese ions was insignificant and was only 10-20 %. With an increase in the pH of the solution to 8,5-9,5 and airborne, it was found that the efflux of manganese ions also depends on its concentration. Thus, at a concentration of manganese 2 mg/dm³, the degree of sequestration reached 67,5 % at pH = 9,5, and at concentrations of manganese 15 and 30 mg/dm³, respectively, was 24,0 and 26,7 %. The minimum residual concentration of manganese in the solution was 0,65 mg/dm³ at pH = 9,5.

The research of the application of sodium hypochlorite as an oxidizer in the purification of the artesian water from the manganese ions has been carried out. In static conditions, it was determined that the degree of manganese with draw al affects both its initial concentration in water and the dose of sodium hypochlorite. In this case, the water purification from manganese ions is more effective with initial concentrations above 5 mg/dm³. At the concentration of manganese ions of 30 mg/dm³, it was achieved by total removal within 4 hours of settling at a stoichiometric ratio of the manganese and the sodium hypochlorite in the water with any excess of the oxidizer.

Magnetite was used to intensify the process of extracting manganese compounds from water at initial concentrations of 1-30 mg/dm³. It was shown that at a dose of magnetite 500 mg/dm³, the concentration of manganese was reduced by 15-60 %. At an increased dose of magnetite up to 1000 mg/dm³, the effluent removal of manganese was 23-80 %. From this, it can be seen that the extraction of manganese at low concentrations is less effective than iron ions. Significantly higher efficiency of water purification from manganese was achieved with a magnetite dose of 500 mg/dm³ at pH = 9,0 and airborne or stirring solution. In this

case, the degree of purification reached 90 % at concentrations of 1 and 5 mg/dm³ during 5 hours of aeration.

The results of researches on application of cation exchanger KY-2-8 modified by iron compounds with the reception of magnetite have resulted. It was shown that under static conditions of such cation exchange water purification from manganese ions by 55-63 % during 24 hours of contact. The use of cation exchanger and additional aeration significantly accelerates the process of purifying water from manganese compounds, resulting in a degree of purification for 5 hours of water treatment reaching 90-99 % at initial concentrations of manganese 1 - 30 mg/dm³.

Subsequently, the work of a pilot plant for the removal of manganese compounds from the water was investigated. As a filter loading, cation exchanger KY-2-8 modified with magnetite was used. It was shown that the initial concentration of manganese in the tap water of 5 mg/dm³ was achieved by its complete removal. However, with the use of cation exchangers in the Na⁺-form, an increase in the pH of the environment at the level of 9,1-9,3 was noted. In the case of the use of cation exchanger KY-2-8 in Ca²⁺, the pH of purified water did not change when it was in the range of 8,2-8,5 while ensuring complete removal of manganese ions.

On the basis of the obtained results, the fifth part presents a technological scheme for the purification of artesian water from iron and manganese compounds. The use of filter loading on the basis of ion exchangers and magnetite as a catalytic filter, for the removal of iron and manganese is proposed. The economic effect of the introduction of this technology, which amounts to 0,80 UAH/m³ of purified water, is calculated.

Keywords: iron removal, demanganation, hardness ions, iron ions, manganese ions, magnetite, catalyst, sorbent.

Список публікацій здобувача:

Статті, які входять до науково-метричних баз даних:

1. **Твердохліб М. М.** Використання фільтруючого матеріалу змішаної дії при підготовці питної води / **М. М. Твердохліб**, М. Д. Гомеля, О. М. Терещенко // Вісник Одеської державної академії будівництва та архітектури. – 2015. – № 59. – С.111-117. (Index Copernicus).

2. Гомеля М. Д. Дослідження ефективності очищення води від сполук заліза за допомогою модифікованих фільтрувальних завантажень / М. Д. Гомеля, **М. М. Твердохліб** // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2016. – Вип. 2, № 10(80). – С. 47-52. (Scopus, Index Copernicus, РИНЦ, CAS, BASE, OpenAIRE, EBSCO).

3. **Твердохліб М. М.** Дослідження динаміки процесу очищення води від сполук заліза на каталітичному фільтрі / **М. М. Твердохліб**, М. Д. Гомеля // Вчені записки ТНУ імені В.І. Вернадського. Серія Технічні науки. – 2018. – Том 29(68). – № 6. – С. 87-91. (Index Copernicus).

4. **Твердохліб М. М.** Знезалізнення води за допомогою суміші іонообмінних матеріалів / **М. М. Твердохліб**, М. Д. Гомеля // Науково-практичний журнал «Екологічні науки». – 2019. – № 24. – С. 40-52. (Index Copernicus).

Статті у наукових фахових виданнях:

5. **Твердохліб М. М.** Дослідження ефективності знезалізнення води в присутності магнетиту та модифікованої магнетитом смоли / **М. М. Твердохліб**, М. Д. Гомеля // Проблеми водопостачання, водовідведення та гідравліки: Науково-технічний збірник. – К. : КНУБА. – 2017. – Вип. 28. – С. 324-332.

6. **Твердохліб М. М.** Каталітичний ефект гідролізу сполук заліза при знезалізненні підземних вод / **М. М. Твердохліб**, М. Д. Гомеля // Проблеми водопостачання, водовідведення та гідравліки: Науково-технічний збірник. – К.: КНУБА. – 2019. – Вип. 29. – С. 37-45.

Статті у інших наукових виданнях:

7. Гомеля М. Д. Знезалізнення природних вод в присутності іонів жорсткості / М. Д. Гомеля, Г. Г. Трохименко, **М. М. Твердохліб** // Екологічна безпека та природокористування: Зб. наук. праць. – 2015. – № 4(20). – С.57-62.

8. **Твердохліб М. М.** Вплив концентрації заліза на швидкість його окислення у воді / **М. М. Твердохліб**, О. В. Глушко, М. Д. Гомеля. // Проблеми водопостачання, водовідведення та гідравліки: Науково-технічний збірник. – К.: КНУБА. – 2016. – Вип. 26. – С. 82-92.

9. **Твердохліб М. М.** Оцінка ефективності іонообмінних фільтрів при видаленні заліза із води / **М. М. Твердохліб**, М. Д. Гомеля, О. П. Хохотва // Вісник Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут» Серія «Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження». – 2016. – № 1 (15). – С. 86-92.

Тези доповідей в збірках матеріалів конференцій:

10. Твердохліб М. М., Москалець І. О., Гомеля М. Д. Дослідження процесу окислення двохвалентного заліза в природних водах // Збірка тез доповідей XVI II Міжнародної науково-практичної конференції «Екологія. Людина. Суспільство», 27-29 травня 2015 р. – Київ, 2015. – С. 134.

11. Твердохліб М. М., Москалець І. О., Гомеля М. Д. Застосування сумішей катіонітів в процесах пом'якшення води // Матеріали X міжнародної науково-технічної конференції «Проблеми екології та енергозбереження в суднобудуванні», 5-7 червня 2015 р. – Миколаїв, 2015. – С. 104-106.

12. Твердохліб М. М., Москалець І. О., Гомеля М. Д. Дослідження окислювальної здатності фільтруючого завантаження при знезалізненні води // Матеріали III Міжнародної науково-практичної конференції «Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти», 28-30 жовтня 2015 р. – м. Київ, 2015. – С. 197-199.

13. Твердохліб М. М., Гомеля М. Д. Доцільність застосування катіонітів для знезалізнення природних вод при низьких концентраціях

заліза // Збірник тез доповідей VII Всеукраїнської науково-практичної конференції молодих учених, аспірантів і студентів, 26-27 квітня 2016 р. – Одеса, 2016. – С. 56-59.

14. Твердохліб М. М. Розробка каталітичного завантаження для знезалізнення води // Екологічна безпека держави: тези доповідей X Всеукраїнської науково-практичної конференції молодих учених і студентів, 21 квітня 2016 р.– Київ, 2016. – С. 71.

15. Твердохліб М. М. Аналіз кінетичних параметрів процесу окислення іонів феруму в артезіанській воді // IV Міжнародно науково-практична конференція «Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти», 26-28 жовтня 2016 р. – Київ, 2016. – С. 172-174.

16. Твердохліб М. М., Гомеля М. Д. Вплив середовища на окислення сполук заліза у воді // Матеріали VI Всеукраїнської науково-практичної конференції викладачів, аспірантів та студентів «Техногенно-екологічна безпека України: стан та перспективи розвитку», 7-15 листопада 2016 р. – Ірпінь, 2016. – С. 150 – 152.

17. Твердохліб М. М. Дослідження каталітичного ефекту феруму (III) на реакція окиснення феруму (II) киснем повітря // Матеріали IV Міжнародної наукової конференції молодих вчених «Екологія, неоекологія, охорона навколишнього середовища та збалансоване природокористування», 1-2 грудня 2016 р. – Харків, 2016. – С. 175-176.

18. Твердохліб М. М., Гомеля М. Д. Оцінка каталітичної здатності модифікованих сорбентів // V Міжнародна науково-практична конференція «Сучасні проблеми біології, екології та хімії», 26-28 квітня 2017 р. – Запоріжжя, 2017. – С. 223.

19. Твердохліб М. М., Гомеля М. Д. Використання матеріалів при вилученні сполук заліза із води // Збірка матеріалів II Всеукраїнської конференції молодих науковців «Сучасні проблеми природничих наук», 19-20 квітня 2017 р. – Ніжин, 2017. – С. 41

20. Твердохліб М. М. Розробка магнітного сорбенту на основі полімерної смоли та магнетиту // Матеріали I Всеукраїнської науково-практичної інтернет-конференції «Наука III тисячоліття: пошуки, проблеми, перспективи розвитку», 20-21 квітня 2017 р. – Бердянськ, 2017. – Ч.1. – С. 352.

21. М. М. Tverdokhleб. Water purification from iron compounds using modified filter media // Екологічна безпека держави: тези доповідей XI Всеукраїнської науково-практичної конференції молодих учених і студентів, 20 квітня 2017 р. – Київ, 2017. – С. 84.

22. Твердохліб М. М., Гомеля М. Д. Очищення природних вод від сполук заліза з використанням каталітичних завантажень // Екологія, охорона навколишнього середовища та збалансоване природокористування: освіта – наука – виробництво – 2017 : зб. тез доповідей XX Міжнародної науково-практичної конференції, 19-22 квітня 2017 р. – Харків, 2017. – С. 197.

23. Tverdokhlib M., Gomelya N. The efficiency of ion-exchange filters for the removal of iron from water // Четвертий міжнародний молодіжний конгрес «Захист навколишнього середовища. Збалансоване природокористування», 26-27 квітня 2017р. – Львів, 2017. – С. 115 – 116.

24. Твердохліб М. М., Гомеля М. Д. Визначення швидкості фільтрування при знезалізненні води на каталітичному фільтрі // Збірника тез доповідей VIII Міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології», 26-28 квітня 2017 р. – Дніпро, 2017. – Т. 1. – С.101.

25. Твердохліб М. М., Гомеля М. Д. Застосування магнетиту в якості сорбенту каталізатору для очищення природних вод від заліза // Збірник наукових статей XIV Всеукраїнських наукових Таліївських читань, 16-17 квітня 2018 р. – Харків, 2018. – С. 164-166.

26. Твердохліб М. М. Застосування магнетиту в якості каталізатору для інтенсифікації процесу окиснення сполук заліза у воді // Екологічна безпека

держави: тези доповідей X Всеукраїнської науково-практичної конференції молодих учених і студентів, 19 квітня 2018 р. – Київ, 2018. – С. 84.

27. Твердохліб М. М. Видалення сполук марганцю з природних вод при умові попередньої аерації та підвищенні рН середовища // Актуальні проблеми сучасної хімії: Матеріали II Всеукраїнської науково-практичної конференції студентів, аспірантів та молодих науковців з міжнародною участю, 24-25 травня 2018 р. – Миколаїв, 2018. – С. 97

28. Твердохліб М. М., Гомеля М. Д. Очищення природних вод від сполук заліза при використанні сорбенту модифікованого магнетитом // Матеріали Міжнародної наукової конференції молодих вчених «Регіональні проблеми охорони довкілля», 1 червня 2018 р. – Одеса, 2018. – С. 213-215.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	23
РОЗДІЛ I	31
АНАЛІЗ ІСНУЮЧИХ МЕТОДІВ ЗНЕЗАЛІЗНЕННЯ ТА ДЕМАНГАНАЦІЇ ВОДИ	31
1.1. Джерела надходження та форми присутні в природних водах сполук заліза та марганцю	31
1.2. Вплив на живі організми сполук заліза та марганцю	34
1.3. Кінетика окиснення Fe^{2+} та Mn^{2+} в природних водах.....	36
1.4. Основні напрямки в технологіях очищення води від сполук заліза та марганцю.....	40
1.4.1. Видалення заліза та марганцю із води фізико-хімічними та окислювальними методами	41
1.4.2. Видалення заліза та марганцю із води сорбційними, іонообмінними та мембранними методами.....	47
Висновки до розділу 1.....	55
РОЗДІЛ II	56
ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ ...	56
2.1. Об'єкти досліджень	56
2.2. Прилади та обладнання, використані в роботі.....	57
2.3. Методи та методики дослідження.....	58
2.3.1. Іонообмінне очищення води від іонів заліза та іонів жорсткості .	58
2.3.2. Знезалізнення води за допомогою іонообмінних сумішей	60
2.3.3. Методика створення каталітичного фільтрувального завантаження	62
2.3.4. Методика визначення окислювальної здатності модифікованих завантажень.....	63
2.3.5. Методика визначення кінетичних параметрів окиснення іонів заліза в водному середовищі	64
2.3.6. Методика визначення кінетичних параметрів окиснення іонів марганцю в водному середовищі	68

2.3.7. Дослідження динаміки процесу очищення води від сполук заліза та марганцю на каталітичному фільтрі	69
2.4. Математична обробка експериментальних даних.....	72
Висновки до розділу 2.....	74
РОЗДІЛ III	75
ПІДВИЩЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ПРОЦЕСІВ ЗНЕЗАЛІЗНЕННЯ ВОДИ	75
3.1. Дослідження процесів окиснення сполук заліза (II) у водному середовищі	75
3.2. Дослідження впливу продуктів гідролізу заліза на перебіг процесу його окиснення у водному середовищі.....	86
3.3. Оцінка ефективності іонообмінних процесів знезалізнення води.....	94
3.4. Застосування іонообмінних матеріалів з каталітичним ефектом для вилучення іонів заліза з води.....	104
3.5. Знезалізнення води за допомогою модифікованих мінеральних та синтетичних сорбентів	114
3.6. Застосування каталізаторів на основі магнетиту для знезалізнення води.....	120
3.7. Визначення ефективності локальної установки знезалізнення води на основі каталітичного завантаження	128
Висновки до розділу 3.....	137
РОЗДІЛ IV.....	140
ІНТИНСИФІКАЦІЯ ПРОЦЕСІВ ОЧИЩЕННЯ ВОДИ ВІД ІОНІВ МАРГАНЦЮ.....	140
4.1. Залежність ефективності окислення іонів марганцю(II) від часу та реакції середовища.....	141
4.2. Оцінка ефективності каталізаторів при окисненні іонів марганцю у воді.....	152
4.2.1. Оцінка впливу магнетиту на процеси окислення Mn^{2+} водному середовищі	153
4.1.2. Застосування модифікованих катіонітів у сорбційно-каталітичному очищенні води від іонів марганцю	156

4.2.3. Очищення води від іонів марганцю за допомогою модифікованого магнетитом катіоніту КУ-2-8 в динамічних умовах	163
4.3. Очищення води від іонів марганцю при використанні розчинів гіпохлориту натрію	166
Висновки до розділу 4.....	171
РОЗДІЛ V	174
РОЗРОБКА ПРИНЦИПОВОЇ ТЕХНОЛОГІЧНОЇ СХЕМИ ДЛЯ ЗНЕЗАЛІЗНЕННЯ ТА ДЕМАНГАНАЦІЇ ВОДИ	174
5.1. Техніко-економічна оцінка використання запропонованої принципової технологічної схеми знезалізнення та деманганації води	176
Висновки до розділу 5.....	183
ВИСНОВКИ	184
ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ.....	187
Додаток А	216
Додаток Б	221
Додаток В	226
Додаток Г	231

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

МОСZ – цеоліті модифікований марганцевим оксидом;

РАС – полі-алюміній хлорид;

ГАВ – гранульоване активоване вугілля;

FOCZ – цеоліт покритий оксидом заліза;

LCA – довголанцюгові зшиваючі агенти;

ПАА – поліакрилова кислота;

ГДК – гранично допустима концентрація;

ЗО – зворотний осмос;

НФ – нанофільтрація;

УФ – ультрафільтрація;

ОДЄ – обмінна динамічна ємність;

ПОДЄ – повна обмінна динамічна ємність;

СанПіН – санітарні правила і норми;

ПЕС – поліефірсульфон;

ПВП – полівінілпіролідон;

ВООЗ – Всесвітня організація охорони здоров'я;

ВСТУП

Актуальність роботи. Однією з найважливіших задач сучасності є охорона навколишнього природного середовища. Рациональне використання водних ресурсів, очищення природних і стічних вод набувають особливо актуального значення, так як вони тісно пов'язані з охороною природних вод від забруднень.

Відповідно останнім даним Всесвітньої організації здоров'я (ВООЗ), близько 80% підвищення захворюваності населення спричинені вживанням неякісної питної води. Проблема забезпечення населення питною водою та доступу до її споживання є глобальною екологічною проблемою, однією із важливіших відображених в плані дій на ХХІ століття та Декларації прийнятих на міжнародній конференції ООН в 1992 році в Ріо-де-Жанайро.

Проблема якості питної води особливо гостро стоїть для населення України, так як за останні роки зміна клімату та політичних ситуацій призвели до зниження кількості і якості водних ресурсів. Поверхневі та підземні водні об'єкти піддаються значному антропогенному впливу, внаслідок чого часто містять широкий спектр невластивих їм забруднень.

В останні роки склалася така ситуація, що більша частина населення навіть через системи централізованого водопостачання із поверхневих водойм, а також із артезіанських свердловин, споживає питну воду, яка не відповідає нормативним документам по її якості. Завищеним є показники присутності іонів жорсткості, заліза, марганцю, амонію та ряду важких металів.

Поверхневі та підземні джерела водопостачання можуть містити домішки як природного, так і антропогенного походження. Їх склад постійно змінюється через протікання природних процесів окислення і відновлення, а також під впливом людської діяльності. Хоча вважається, що підземні води менше піддаються сторонньому впливу, проте в деяких випадках, в залежності від умов їх природного формування, спостерігається

підвищений вміст окремих компонентів. Проблему вилучення цих компонентів необхідно вирішувати комплексно, знижуючи вміст декількох елементів одночасно.

Залізо та марганець відносяться до елементів, що мають безпосередній вплив на якість води. Так як вони є компонентами багатьох природних мінералів та порід, їх вимивання не можливо усунути. Внаслідок чого дані метали часто присутні в природних водах. Близько 70% підземних вод містять сполуки заліза та марганцю у концентраціях, що у багато разів перевищуючи норми ГДК, тому для питних цілей без попереднього очищення застосування таких вод є неможливим.

Існуючі методи вилучення сполук заліза та марганцю на практиці часто не забезпечують заявлених показників очищеної води. Або ж відомі розроблені технології мають високу вартість і не завжди дозволяють отримати воду високої якості. Таким чином актуальність проблеми інтенсифікації процесу очищення поверхневих і підземних вод від сполук заліза та марганцю залишається досить гострою. Тому наразі важливим є удосконалення та розробка нових ефективних методів, що дозволять спростити існуючі технології обробки води, скоротити трудомісткі процеси приготування і дозування реагентів, внаслідок чого зменшити витрати на експлуатацію очисних споруд, збільшити їх продуктивність, підвищити якість і зменшити собівартість очищеної води.

Зв'язок роботи з науковими роботами, планами, темами. Робота виконувалась на кафедрі екології та технології рослинних полімерів Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» за пріоритетним напрямком «Збереження навколишнього середовища та сталий розвиток» на замовлення Міністерства освіти і науки України в межах держбюджетних науково-дослідних робіт «Створення маловідходної технології кондиціонування мінералізованих та шахтних вод» (номер держреєстрації 0110U002240), «Розробка нових реагентів, матеріалів та технологій водоочищення для замкнених

водоциркуляційних систем» (номер держреєстрації 0114U000546) «Захист поверхневих водойм від забруднення біогенними елементами та іонами важких металів» (№ держреєстрації 0116U003766), а також згідно плану основних напрямків наукової діяльності кафедри екології та технології рослинних полімерів Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського».

Мета і задачі досліджень. Метою роботи було створення ефективних технологій знезалізнення та деманганації води за рахунок створення нових та інтенсифікації відомих процесів вилучення сполук заліза та марганцю з природних вод.

Для досягнення поставленої мети і успішного вирішення задачі очищення води від сполук заліза та марганцю були поставлені наступні завдання:

- вивчення кінетики процесів окислення іонів заліза та марганцю у водному середовищі за рахунок кисню повітря, встановлення впливу рН та умов аерації на окислення даних металів, визначення порядку реакцій та констант швидкості окислення іонів заліза та марганцю у воді;

- визначення впливу продуктів гідролізу сполук заліза на швидкість його окислення у воді;

- оцінка ефективності застосування сильно- і слабокислотних катіонітів для очищення води від іонів заліза та визначення впливу іонів жорсткості на їх спільне вилучення;

- оцінка окислювальної здатності фільтруючого завантаження на основі аніоніту, обробленого гіпохлоритом натрію або перманганатом калію при знезалізненні води;

- дослідження ефективності використання фільтрувального завантаження у вигляді суміші іонообмінних матеріалів для очищення води від іонів заліза в залежності від об'єму та співвідношення завантаження;

- дослідження процесу окислення іонів марганцю у артезіанській воді при дії гіпохлориту натрію в залежності від його дози та часу контакту;

– оцінка ефективності застосування магнетиту та модифікованої магнетитом іонообмінної смоли в якості сорбенту-каталізатора для очищення природних вод від сполук заліза та марганцю;

– визначення робочих параметрів пілотної установки для знезалізнення та деманганації води.

Об'єкт дослідження – екологічно безпечні процеси очищення води від сполук заліза та марганцю.

Предмет дослідження – оцінка ефективності сорбційних матеріалів і каталізаторів, модифікованих магнетитом та оксидами марганцю, в процесах вилучення іонів заліза та марганцю з води.

Методи дослідження. В процесі експериментальних досліджень були використані іонообмінні, сорбційні та каталітичні методи очищення води від іонів заліза та марганцю. З метою контролю основних показників якості води застосовували методи хімічного та фотометричного аналізу рідинного середовища. Для проведення математичного моделювання та статистичної обробки експериментальних результатів з метою оцінки їх достовірності було використано математичні методи обробки даних.

Наукова новизна одержаних результатів. При проведенні комплексних досліджень при вирішенні наукової задачі очищення природних вод від сполук заліза та марганцю для забезпечення раціонального використання водних ресурсів *було вперше:*

– виконано комплексні дослідження кінетики процесів окислення іонів заліза та марганцю у водних розчинах в залежності від їх початкових концентрацій, умов аерації, реакції середовища, розкрито механізми процесів, визначені константи швидкості процесів окислення іонів двовалентного заліза та марганцю, встановлено залежності ступеню очищення води від швидкості процесу окислення металів при відстоюванні та фільтруванні води;

– визначено залежності ефективності іонообмінного вилучення іонів заліза та марганцю при використанні різних типів катіонітів в різних формах,

їх сумішей та сумішей катіонітів з аніонітами, визначено залежності ефективності очищення води, стабільності рН середовища, від складу суміші іонітів при різних характеристиках водних розчинів за різних концентрацій іонів жорсткості;

– встановлено закономірності процесів знезалізнення води при використанні окислювальних фільтрувальних завантажень на основі модифікованих аніонітів сполуками хлору та марганцю без попереднього аерування води з урахуванням впливу рН середовища, його коригування, складу води та способу модифікування аніонітів;

– досліджено процеси окислювально-сорбційного очищення води від іонів заліза та марганцю при використанні магнетиту в статичних умовах із врахуванням умов аерації розчинів, а також при використанні катіонітів, модифікованих сполуками марганцю та магнетитом, в статичних і динамічних умовах з урахуванням форми катіоніту та вмісту іонів жорсткості у водному розчині, показано, що сорбенти-каталізатори на основі магнетиту або модифікованих магнетитом катіонітів значно переважають відомі каталізатори на основі сполук марганцю в процесах очищення води від іонів заліза та марганцю;

удосконалено методи очищення води від іонів марганцю при їх окисленні гіпохлоритом натрію та встановлено, що ефективність очищення води зростає як при збільшенні витрати окиснюючого агенту, так і при підвищенні концентрації іонів марганцю у воді;

подальшого розвитку набули іонообмінні процеси вилучення заліза та марганцю із води в анаеробних умовах.

Практичне значення одержаних результатів. В роботі визначено умови ефективного проходження процесу окислення сполук заліза та марганцю у водному середовищі. На основі отриманих результатів дослідження встановлено залежність ступеню очищення води від вихідних концентрацій іонів заліза і марганцю та часу контакту розчину з повітрям.

Розраховано константи швидкості проходження реакції окислення цих сполук у воді.

Запропоновано використання суміші іонообмінних матеріалів для комплексної очистки води від іонів заліза та жорсткості.

Створено окислювальні фільтрувальні завантаження на основі аніонітів, модифікованих окислювальними сполуками хлору і марганцю, визначено закономірності процесів знезалізнення води при їх використанні.

Розроблено спосіб отримання каталітичного фільтрувального завантаження на основі іонообмінної смоли, модифікованої магнетитом. Визначено параметри роботи пілотної установки по знезалізненню та деманганації води, що включає каталітичне фільтрувальне завантаження.

Виходячи з отриманих результатів дослідження запропоновано технологію очищення артезіанської води від сполук заліза та марганцю. Очікуваний економічний ефект від впровадження розробленої технології знезалізнення та деманганації води продуктивністю 5000 м³/добу складе 0,80 грн/м³ очищеної води.

Методику доочищення водопровідної води від іонів заліза та марганцю за допомогою фільтру з каталітичним завантаженням на основі іонообмінної смоли та магнетиту було апробовано на ПАТ «Київський завод РІАП». На підприємстві ТОВ «Аква Форсайт» впроваджена установка по доочищенню артезіанської води від заліза та одночасного її пом'якшення.

Особистий внесок здобувача полягає в плануванні та проведенні експериментальних досліджень, розробці апаратного оформлення пілотних стендів, обробці та аналізі отриманих результатів, формулюванні основних положень та висновків.

Внесок дисертанта включає пошук та аналіз літературних даних, представлення доповідей на наукових конференціях, підготовка та оформлення друкованих праць, приведених в списку публікацій автореферату [1-28]. Планування методів вирішення поставлених завдань та їх обговорення проводились під керівництвом доктора технічних наук,

професора, завідувача кафедри екології та технології рослинних полімерів Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» Гомелі Миколи Дмитровича. Внесок автора у роботах, опублікованих у співавторстві, наведено в списку публікацій за темою дисертації.

Апробація результатів дисертації. Основні результати досліджень були представлені на: XVIII Міжнародній науково-практичній конференції «Екологія. Людина. Суспільство» (м. Київ, 2015); X Міжнародній науково-технічній конференції «Проблеми екології та енергозбереження в суднобудуванні» (м. Миколаїв, 2015); III, IV Міжнародних науково-практичних конференціях «Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти» (м. Київ, 2015, 2016); VII Всеукраїнській науково-практичній конференції молодих учених, аспірантів і студентів «Вода в харчовій промисловості» (м. Одеса, 2016); X, XI, XI Всеукраїнських науково-практичних конференціях молодих учених і студентів «Екологічна безпека держави» (м. Київ, 2016, 2017, 2018); Всеукраїнській науково-практичній конференції викладачів, аспірантів та студентів «Техногенно-екологічна безпека України: стан та перспективи розвитку» (м. Ірпінь, 2016); IV, V Міжнародних наукових конференціях молодих вчених «Екологія, неоекологія, охорона навколишнього середовища та збалансоване природокористування» (м. Харків, 2016, 2017); III Всеукраїнській науково-практичній інтернет-конференції «Економіка природокористування: стан, проблеми, перспективи» (м. Ірпінь, 2017); Міжнародній науково-практичній конференції «Сучасні проблеми біології, екології та хімії» (м. Запоріжжя, 2017); II Всеукраїнській конференції молодих науковців «Сучасні проблеми природничих наук» (м. Ніжин, 2017); I Всеукраїнській науково-практичній інтернет-конференції «Наука III тисячоліття: пошуки, проблеми, перспективи розвитку» (м. Бердянськ, 2017); 4-му міжнародному молодіжному конгресі «Захист навколишнього середовища. Збалансоване природокористування» (м. Львів, 2017); VIII Міжнародній науково-технічній

конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології» (м. Дніпро, 2017); II Всеукраїнській науково-практичній конференції студентів, аспірантів та молодих науковців з міжнародною участю «Актуальні проблеми сучасної хімії» (м. Миколаїв, 2018); Міжнародній науковій конференції молодих вчених «Регіональні проблеми охорони довкілля» (м. Одеса, 2018).

Публікації. За результатами досліджень опубліковано 28 наукових праць у тому числі 6 статей у наукових фахових виданнях (з них 4 у виданнях України, які включені до міжнародних наукометричних баз), 19 тез доповідей в збірниках матеріалів конференцій та 3 статті у інших наукових виданнях України.

Структура дисертаційної роботи. Дисертація включає вступ, 5 розділів, висновки, список використаних джерел, додатки. Загальний обсяг складає 235 сторінок. Обсяг основного тексту становить 166 сторінки, з яких площа 30 сторінок повністю зайнята таблицями та рисунками. Усього в дисертації 14 таблиць, 75 рисунків, об'єм бібліографії 253 джерела, 4 додатки.

РОЗДІЛ І

АНАЛІЗ ІСНУЮЧИХ МЕТОДІВ ЗНЕЗАЛІЗНЕННЯ ТА ДЕМАНГАНАЦІЇ ВОДИ

Стан джерел та систем центрального водопостачання не гарантує необхідної якості питної води. Велика частина населення України використовує для пиття воду, яка не відповідає гігієнічним вимогам за різними показниками. Сполуки заліза та марганцю досить часто присутні в природних водах. Кількісний вміст цих елементів може коливатися у широкому діапазоні, в залежності від регіону може становити для заліза 20-30 мг/дм³ та для марганцю – 5-6 мг/дм³. Варто зазначити, що при високому вмісті сполук марганцю та заліза у воді, їх видалення представляє достатньо складну задачу.

1.1. Джерела надходження та форми присутні в природних водах сполук заліза та марганцю

Головними джерелами надходження сполук заліза та марганцю в природні води є процеси вивітрювання, ерозії ґрунтів і розчинення гірських порід. Вміст цих сполук може різнитися в залежності від регіональних, кліматичних, ландшафтних та гідрологічних особливостей зони існування. Окрім того, значні кількості заліза та марганцю можуть надходити зі стічними водами різних виробництв [1].

Сполуки заліза та марганцю можуть перебувати в природній воді у розчиненому, колоїдному і зваженому стані в залежності від валентності, а також у вигляді різних хімічних сполук [30]. Присутність розчинних форм обумовлена розчиненням порід, що містять залізо та марганець підземними водами в умовах відсутності кисню. У разі надходження кисню з дощовими або іншими водами, залізо і марганець будуть знаходитися переважно в окисленому, нерозчинному стані [31]. Також залізо і марганець можуть

утворювати комплекси з органічними та неорганічними сполуками. Найбільш розповсюдженими є солі заліза та марганцю у вигляді бікарбонату, хлориду, сульфату та сульфідів [32].

Форма знаходження заліза та марганцю у воді в значній мірі залежить від геохімічних властивостей підземних вод, показником яких є окислювально-відновний потенціал (Eh) і водневий показник (pH) [32, 34]. На рис.1 приведена діаграма Пурбе, що відображає стан системи залізо – вода, марганець – вода в координатах Eh – pH

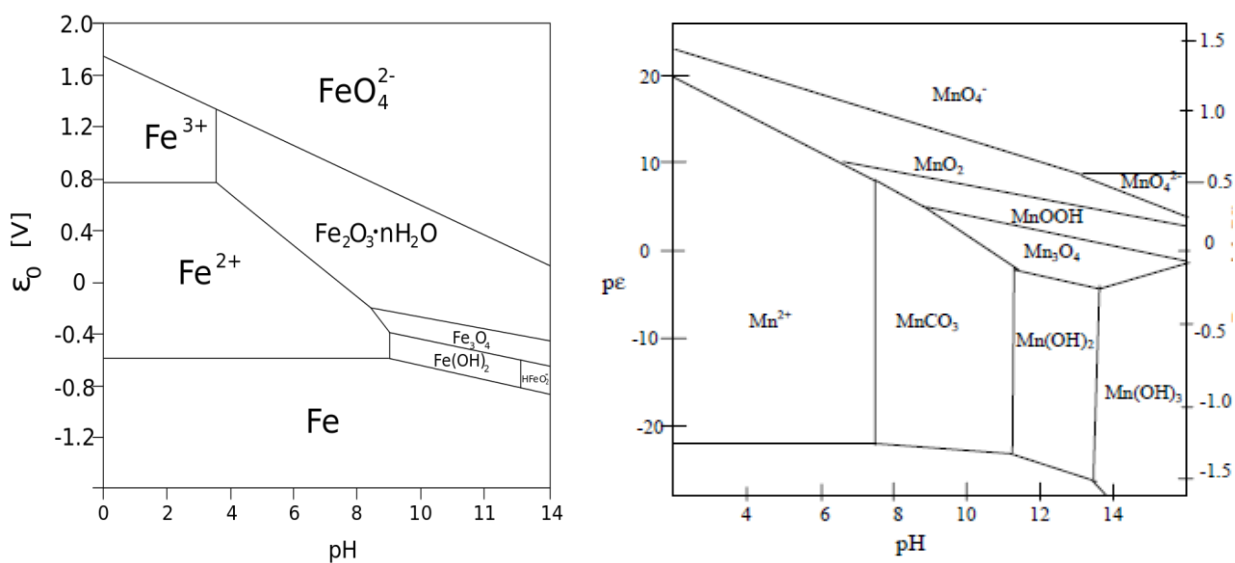


Рис. 1.1. – Діаграма Пурбе форм існування заліза (а) та марганцю (б) у воді

З наведеної діаграми видно, що при значенні pH < 4,5 залізо знаходиться у воді у вигляді іонів Fe³⁺, Fe²⁺, Fe(OH)²⁺. При pH > 4,5 Fe²⁺ окислюється до Fe³⁺ з утворенням Fe(OH)₃. У присутності сульфідів при значеннях Eh < -0,2 В, pH > 4,5 FeS присутній у вигляді осаду. У присутності карбонатів при pH > 8,4 спостерігається утворення FeCO₃, а при pH > 10,3 утворення Fe(OH)₂. Для підземних вод значення Eh, як правило, лежить в межах від -0,2 до +0,5 В, а значення pH становлять 6,5...8,5 [35]. У водах з високим вмістом органічних речовин значення Eh лежать в діапазоні 0,10...0,25 В, але іноді можуть бути і негативними [36].

Окремо слід відзначити здатність заліза до утворення високо стійких комплексних сполук з аніонами органічних кислот. При значних концентраціях фульво - і гумінових кислот тривалентне залізо знаходиться в підземних водах вже не у вигляді Fe^{3+} , а у вигляді стійких комплексних сполук типу $Fe(ФК)^{n^{3+2n}}$ [37]. Комплекси заліза з ФК можуть утворювати великі за своїми розмірами форми (більше 1 мкм), які часто відносять до колоїдних.

Марганець зустрічається в розчині у вигляді Mn^{2+} при низьких значеннях рН і низькому окислювально-відновному потенціалі. При високих окислювально-відновних потенціалах і $pH > 8$ марганець в природних водах знаходиться у вигляді оксиду MnO_2 . Інші оксиди марганцю можуть утворюватися при нижчих окислювально-відновних потенціалах в основних розчинах. Окрім оксиду також $MnCO_3$ є стабільним у широкому діапазоні окисно-відновного потенціалу і рН 7...11. Іон Mn^{3+} легко гідролізується і термодинамічно нестійкий у водних розчинах, але при високому рН може бути стабілізований у вигляді $MnOОН$, наприклад з лігандами, такими як EDTA або цитрат. Іон Mn^{4+} , як правило, знаходиться у твердій формі [38].

У природній морській воді розчинні сполуки марганцю існують у наномолярних концентраціях у вигляді іонів Mn^{2+} [39]. Проте, вони є термодинамічно нестабільними у морській воді та існують у вигляді нерозчинних оксидів марганцю, які зрештою осідають у товщі води.

Сполуки марганцю часто зв'язані з іонами Fe^{2+} та NH_4^+ і виступають медіаторами окисно-відновних процесів: відновлені розчинні форми присутні у результаті вимивання ґрунту, тоді як окиснені форми осаджуються [40]. Також відомі комплекси сполук марганцю з бікарбонатами, сульфатами, силікат іонами та органічними речовинами, наприклад гуміновими кислотами. У поверхневих водоймах гумусові сполуки утворюють стійкі, важко окислювані органічні комплекси зі сполуками марганцю [41]. Сполуки марганцю в підземних водах присутні в результаті розкладання порід під впливом фізичних та хімічних факторів. Азотна та сірчана кислоти, аміак і

хлориди, кисень, діоксид вуглецю, гумінові комплекси є основними речовинами, розчинними у природних водоймах, які разом з мікроорганізмами прискорюють розкладання порід. Особливо важливим є наявність у воді сполук сірки, оскільки сірководень є одним із найбільш важливих відновників, який визначає перехід марганцю у розчинну двохзарядну форму.

1.2. Вплив на живі організми сполук заліза та марганцю

Залізо та марганець є важливими елементами в організмі людини і тварин. Згідно ДСанПіН 2.2.4-171-10 України «Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною», вміст загального заліза у питній воді має бути не більше $0,3 \text{ мг/дм}^3$, а марганцю – $0,1 \text{ мг/дм}^3$. Однак тривале вживання води з підвищеним вмістом цих елементів негативно впливає на стан шкірних покривів людини, печінки, нирок і травної системи, а також може привести до серйозних проблем зі здоров'ям [42 – 44].

Підвищенні концентрації заліза та марганцю у воді знижують її споживчі якості. Вміст цих сполук надає воді бурювате забарвлення, неприємний металевий смак, запах, та є причиною браку в текстильній, харчовій, паперовій та косметичній галузях промисловості [45].

При концентрації заліза у воді $0,5 \text{ мг/дм}^3$ виникають серйозні проблеми в системах гарячого водопостачання – забиваються шламом теплообмінники, радіатори, трубопроводи, виводяться з ладу крани, змішувачі, прилади автоматики. При концентрації заліза $1 - 2 \text{ мг/дм}^3$ відбувається розмноження залізобактерій, при цьому температура і наявність кисню – ідеальні умови для їх життя. Внаслідок цього при проходженні води по трубах відбувається інтенсивне обростання та засмічення [46].

Надлишок сполук заліза марганцю у воді для питних та побутових потреб призводить до розвитку багатьох захворювань. Ці елементи здатні накопичуватися у вигляді токсичних концентрацій в органах і тканинах,

включаючи суглоби, печінку, ендокринні залози і серце. Залізо може створювати живильне середовище для росту шкідливих мікроорганізмів і клітин злякисних пухлин, а також додатково стимулювати канцерогенну дію вільних радикалів [47, 48].

При надходженні сполук заліза з питною водою в концентраціях вище референтних доз до організму людини, частіше за все вражаються слизові оболонки, шкіра, імунна система, а також розвиваються алергічні захворювання, хвороби крові, органів травлення [49]. Надмірний вміст заліза та марганцю у питній воді провокує захворювання селезінки й печінки, а також викликає нейрологічний синдром – подібний за симптоматикою до хвороби Паркінсона [50, 51]. Хронічне марганцеве отруєння може бути викликане внаслідок поглинання шкірою цих речовин або вдиханням пилу, який містить ці сполуки, та транспортування їх в центральну нервову систему (ЦНС). Гранично допустимий вміст сполук марганцю у повітрі виробничих приміщень складає $0,0003 \text{ мг/дм}^3$ [52]. Гострі отруєння марганцем спостерігаються рідко. Отруєння ж парами марганцю призводить до розвитку марганцевої пневмонії і набряку легенів [53, 53]. Для розвитку хронічної інтоксикації організму сполуками марганцю зазвичай потрібно кілька років. В окремих роботах відзначається, що тривале вживання питної води з підвищеним вмістом марганцю може бути фактором ризику для організмів дітей. Наприклад в Канаді була встановлена кореляція між помірним вмістом марганцю в питній воді і низькими розумовими здібностями дітей шкільного віку, що проживають в семи районах Квебека [55]. Дослідження, проведені в одній з провінцій Китаю, показали, що у дітей у віці 11-13 років при підвищенні концентрації марганцю до $240\text{-}350 \text{ мкг/дм}^3$ підвищує його концентрацію в волоссі, порушує координацію рухів рук, короткочасну пам'ять, візуальну ідентифікацію і знижує швидкість бігу [56]. Оптимальна доза заліза, що надходить в організм людини з їжею і водою 10-20 мг/добу. Адекватний рівень середньодобового

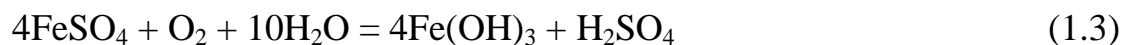
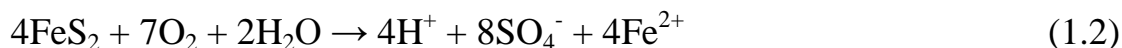
споживання марганцю — 2 мг, верхній допустимий рівень споживання — 11 мг/добу [57].

1.3. Кінетика окиснення Fe^{2+} та Mn^{2+} в природних водах

Більшість відомих технологій знезалізнення та деманганації води засновані на окисненні іонів Fe^{2+} до Fe^{3+} та Mn^{2+} до Mn^{3+} і Mn^{4+} , що супроводжується утворенням нерозчинних сполук з наступним їх осадженням і вилученням. Проте сам механізм окиснення сполук заліза та марганцю є непростим.

Процес окиснення іонів марганцю (II) та заліза (II) присутніх у природних водах здебільшого, залежить від багатьох параметрів, таких як, значення рН середовища, окисно-відновного потенціалу, концентрації іонів заліза і марганцю, а також вмісту розчиненого кисню та присутності інших сполук [58, 60, 61].

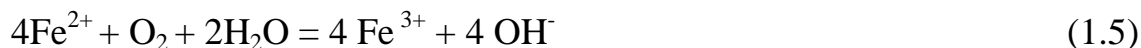
Виходячи з того, що залізо в природних водах може перебувати у формі бікарбонату заліза, хлориду, сульфату та сульфіді заліза, в процесі окиснення за рахунок присутнього кисню, можуть утворюватися нерозчинні зважені форми внаслідок перебігу таких реакцій [62, 63].



Більшість авторів, зазвичай описують процес окиснення заліза відповідно реакції:



Відповідно представленій реакції за стехіометричними розрахунками на окиснення 1 мг заліза (II) витрачається 0,143 мг розчиненого у воді кисню [64]. Проте, автори [65, 66] пропонують перебіг процесу окиснення за такими основними стадіями, що представлені рівняннями:



Після чого відбувається гідроліз трьохвалентного заліза:



Загальне рівняння може бути представлено в такому вигляді:



Як впливає з останнього рівняння, в процесі реакції концентрація іонів водню збільшується, що в свою чергу призводить до збільшення швидкості зворотної реакції. В результаті сумарна швидкість окислення іонів Fe^{2+} киснем і гідролізу тривалентного заліза повинна зменшуватися при зменшенні значення величини рН.

Відповідно законам формальної кінетики одночасне зіткнення більше трьох частинок при проходженні хімічної реакції мало ймовірно. Згідно теорії протікання ланцюгових реакцій процес окиснення сполук заліза буде проходити через ряд елементарних стадій. В такому випадку найбільш прийнятним є механізм окиснення заліза в природних водах описаний наступним чином:



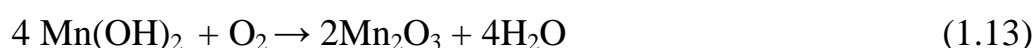
Реакції 9 та 11 будуть проходити набагато швидше, ніж лімітуючі реакції 8 та 10. В ході досліджень [67] було виявлено, що гідроксильний радикал не буде суттєво впливати на окиснення заліза (II), оскільки інші іони, що присутні у воді (такі як Cl^- та HCO_3^-) будуть конкурувати з іонами заліза (II). Проте супероксид і перекис водню є важливими проміжними окиснювачами іонів заліза (II).

Внаслідок проходження реакцій окиснення іонів заліза у воді утворюються продукти його гідролізу. Двохвалентне залізо в результаті взаємодії з водою гідролізує утворюючи ряд проміжних сполук $\text{Fe}(\text{OH})^+$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^-$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, на ряду з ними будуть присутні продукти гідролізу трьохвалентного заліза у вигляді $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ та $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Загальний

вміст іонів трьохвалентного заліза та продуктів його гідролізу зменшується при збільшенні рН води [68]. Авторами [69, 70] було встановлено, що загальна швидкість окиснення залежить від розподілу форм іонів заліза та продуктів його гідролізу водній фазі, яка переважно залежить від рН середовища. При $\text{pH} > 5$ гідратовані іони $\text{Fe}(\text{OH})_2^0$ визначають швидкість проходження реакції, оскільки вони набагато легше окислюється, ніж Fe^{2+} та FeOH^+ . В межах рН 5...8 концентрація цих іонів різко зростає відповідно і швидкість окиснення теж зростає, проте при $\text{pH} > 8$ концентрація $\text{Fe}(\text{OH})_2^0$ більше не залежить від рН середовища. Утворений при окисненні гідроксид заліза (III) мало розчинний у воді. Так, при $\text{pH}=4$ у воді може міститися до $0,05 \text{ мг/дм}^3 \text{ Fe}(\text{OH})_3$, а при більш високих значеннях рН – тисячні долі мг/дм^3 [71].

Іон Mn^{2+} енергетично дуже стійкий, в аеробних умовах він окислюється в десятки-сотні тисяч разів повільніше, ніж Fe^{2+} [72]. Швидкість окиснення $\text{Mn}(\text{II})$ залежить від величини рН, концентрації O_2 і температури середовища і зростає з їх збільшенням. Розрізняють біотичне і абіотичне окиснення $\text{Mn}(\text{II})$. Абіотичне (не біологічне) окиснення Mn можливо двома шляхами: (а) швидке автоокислення в розчинах з $\text{pH} > \sim 8,5$, (б) повільне окиснення, що каталізується гідроксикарбоксильними кислотами при рН вище 7.5.

Процес окиснення іонів марганцю (II) присутніх у природних водах проходить відповідно до таких реакцій:



Самовільне окиснення марганцю киснем повітря в водному середовищі зазвичай є повільним процесом. Рівняння швидкості для перетворення $\text{Mn}(\text{II})$ в $\text{Mn}(\text{IV})$ включає автокаталітичний процес, на який впливає рН середовища. Морган в своїх численних дослідженнях [73, 74, 75] прийшов до висновку, що автоокислювальна реакція не відбувається між $\text{Mn}(\text{II})$ і MnO_2 у розчині при значеннях рН нижче 9,0. Процеси окиснення $\text{Mn}(\text{II})$ в

природних умовах намагалися моделювати експериментально й в інших дослідженнях при різних початкових параметрах [76, 77, 78].

При рН 8,5 і вище формуються проміжні катіон-оксидні комплекси, які втягують Mn^{2+} в сорбцію на оксидах марганцю. Реакції сорбції відносно швидкі у порівнянні з початковим окисненням Mn^{2+} . Подальше окиснення Mn^{2+} в сорбованому комплексі може відбуватися при інших швидкостях, ніж початкове окиснення. В результаті, термодинамічно передбачуваний редокс-рівноважний стан досягається тільки через кілька годин або днів [79]. Оксиди, що утворюються при абіотичному окисненні мають більш низькі площі поверхні, ніж у біологічно окисненого марганцю [80].

При нейтральних рН в присутності кисню фінальним продуктом абіогенного окиснення Mn (II) відповідно реакції є оксиди марганцю, що містять ту чи іншу кількість динамічно найбільш стабільної валентної форми Mn (IV). Проте експериментально доведено, що в дійсності протікають два послідовних процеси за схемою $Mn(II) \rightarrow Mn(III) \rightarrow Mn(IV)$. При цьому часто в утвореній твердій фазі Mn(III) переважає над Mn(IV). Наприклад, в експериментах гетерогенного окиснення Mn(II) в концентрації 4,0–26,7 мільйонних часток (ppm) у діапазоні рН 7,8–8,7 на поверхнях гематиту, гетиту і альбіту отримували продукт з переважним вмістом Mn(III) [81]. Утворений при окисненні іон Mn^{3+} термодинамічно нестабільний і у водних розчинах диспропорціонує на іони Mn^{2+} і Mn^{4+} [82]. З цієї ж причини гідроксиди, що формально містять Mn (III), насправді можуть містити рівні кількості Mn(II) і Mn (IV).

Нещодавнє дослідження з використанням рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФС) сорбентів покритих оксидами MnO_x показало, що в результаті окиснення Mn (II) може утворюватися Mn (III), за умови відсутності хлору, при чому це явище зростає зі збільшенням рН середовища [83]. Авторами [84] було запропоновано механізм поверхневого окиснення адсорбованого Mn (II) киснем у відсутності хлору. Проте численні дослідження показали, що безперервне абіотичне окиснення адсорбованого

Mn (II) лише киснем не відбувається при звичайних умовах для достатнього очищення питної води.

1.4. Основні напрямки в технологіях очищення води від сполук заліза та марганцю

Загальновідомі підходи застосування фізико-хімічних технології очищення природних вод від сполук заліза та марганцю детально розглянуті в працях: – Ніколадзе Г. І., Золотової Є. Ф., Асса Г. Ю., Тарасевича Ю. І., Клячко В. А., Апельцина В. Ф., Журби М. Г., Орлова В. О., Полякова В. Е., Кулакова В. В., Mouchet P. [85–90], а також цілого покоління інших вітчизняних і зарубіжних вчених.

Останнім часом набули широкого застосування біологічні технології знезалізнення та деманганації води, серед вітчизняних вчених цим займаються Квартенко А.Н., Хоружий П.Д., Кравченко О.В. [91–96]. Серед зарубіжних публікацій найцікавішими є: – Дубініна Г. А., Менча М. Н., Geszvain Kati, Sinha Arvind, [97–101].

Видаленню сполук заліза і марганцю на фільтрувальному завантаженні за допомогою каталітичних процесів присвячені праці: – Мамченко А. В., Полякова В. Е., Тарасевича Ю. І., Чигаєва І. Г., Чорнової Н. М. [102–105].

Вибір методу видалення заліза та марганцю з природних вод залежить від форми присутньої в воді тих чи інших сполук, кількості та властивостей вихідної води. За півтора століття існування технології знезалізнення та деманганації води було запропоновано і впроваджено велику кількість методів видалення цих сполук.

Технології видалення з води заліза та марганцю, що використовуються в даний час включають у себе процеси, що дозволяють збільшувати швидкість окиснення іонів Fe^{2+} та Mn^{2+} з подальшим утворенням і відділенням нерозчинних фаз або їх вилучення в процесах адсорбції чи хемосорбції за допомогою мембранних технологій або іонного обміну.

Всі способи можна розділити на 2 основні групи:

1. Способи, що передбачають попереднє окиснення заліза та марганцю: реагентне окиснення [106–110]; аерація [111–113]; електрохімічне окиснення [114–118]; каталітичне окиснення [119–123]; біологічне окиснення [124–129] і т. д.
2. Способи, що не потребують попереднього окиснення заліза та марганцю: іонообмінна очистка води [130–132]; сорбційне очищення [133–138]; мембранне очищення води [139–144].

1.4.1. Видалення заліза та марганцю із води фізико-хімічними та окислювальними методами

Найпоширенішим способом знезалізнення та деманганації води є фізико-хімічний метод, який полягає в окисненні сполук заліза та марганцю з утворенням твердої фази (гідроксидних сполук) та наступним її видаленням за допомогою відстоювання чи фільтрування [145, 146]. Розглянемо основні способи, засновані на попередньому окисненні.

Реагентне окиснення зазвичай використовується для знезалізнення та деманганації поверхневих вод з подальшим фільтруванням. Цей спосіб застосовують при високому вмісті заліза і низьких значеннях рН. До найбільш поширених хімічних окиснювачів відносяться хлор (деякі його сполуки), перманганат калію, озон, а також лужні агенти (вапно, сода).

Застосування озону в якості окислювача в процесі очищення води від заліза досить ефективно. Одночасно вдається знизити вміст присутніх у воді органічних речовин [147]. Згідно з дослідженнями [148] при озонуванні води відбувається практично повне окиснення двовалентного заліза і марганцю, при питомій витраті озону до 4 мг на 1 мг марганцю і 0,72 мг на окиснення 1 мг заліза. Однак при озонуванні води озон схильний до каталітичного розкладання оксидами марганцю, тому доза озону повинна бути збільшена.

При сумісному використанні озону та перекисю водню [149] можна досягти збільшення швидкості окиснення сполук заліза більше ніж на порядок.

Деманганація із застосуванням сполук хлору ефективно проходить навіть при рН 7,5-8,5 із часом контакту - 20-25 хв [150]. Утворюваний при цьому MnO_2 , який затримується у товщі завантаження, далі виступає каталізатором окисного процесу. Оскільки хлор вводиться у надлишку відносно стехіометричних розрахунків [150], після камери реакції необхідно передбачати стадію дехлорування, наприклад, розчином тіосульфату натрію [151, 152]. На водоочисній станції в Західній Австралії (м. Таркатта) в процесі реконструкції було використано каталітичне фільтрувальне завантаження DMI 65, попередньо оброблене гіпохлоритом натрію [154], що дало змогу не лише видаляти сполуки марганцю та заліза, а й знезаражувати воду.

Також до цих методів можна віднести і коагуляційний метод очищення природних вод від сполук марганцю і заліза. В якості коагулянтів частіше всього використовують солі заліза та алюмінію $Al_2(SO_4)_3$ і $FeCl_3$ [155]. У роботі [156] розглядаються можливість видалення залізоорганічних комплексів з використанням коагулянту полі-алюміній хлориду (РАС) $Al_2(OH)_5Cl$. Було встановило, що рН води має найбільший вплив на видалення залізоорганічних комплексів, найкраще всього процес проходить при $pH \geq 6,8$. Так як під час процесу коагулянт знижує рівень рН, якщо рН падає нижче 6,5, то умови для видалення заліза і органічних речовин стають несприятливими.

Найбільш простим, і через це більш поширеним, є метод попереднього окиснення води киснем повітря з наступним вилученням утвореного осаду шляхом фільтруванням. При цьому зазвичай кисень повітря вводиться у воду методом спрощеної аерації. Під час фільтрування на поверхні фільтруючого матеріалу утворюється каталітична плівка із сполук заліза та марганцю, що активно пришвидшує процеси окиснення і видалення їх із води протягом фільтроциклу [157–160]. З цією метою застосовуються природні матеріали та

модифіковані сорбенти. В якості природних матеріалів застосовують базальтовий гравій, подрібнений базальт, антрацит [161], кварцовий пісок, доломіт [162, 163], полімерні матеріали, опоку [164], пемзу та сланець [165, 166]. Авторами [167, 168] для видалення сполук заліза та марганцю з води в якості фільтруючого матеріалу було запропоновано використання активованого кварцового завантаження.

В роботах [169, 170] відмічається ефективність застосування халцедоніту в якості фільтруючого завантаження за рахунок його витягнутої зовнішньої поверхні зерен та мезопористої структури [171]. Проте природній халцедоніт видаляє сполуки заліза та марганцю з води до нормативних значень лише через 15–80 днів після запуску фільтруючого шару. Більшої ефективності роботи халцедонітового завантаження можливо досягнути після його штучної модифікації окислами сполук марганцю.

Досить рідкісним методом очищення води від заліза є метод «Віредокс» [172, 173], при якому відбувається інжекція води, збагаченої киснем повітря, у водоносні горизонти. Утворені в результаті окиснення нерозчинні сполуки заліза та марганцю, затримуються в товщі водоносного шару ґрунту. При цьому методі вміст сполук марганцю знижується від $0,5 \text{ мг/дм}^3$ до слідової кількості, а заліза від $10,4\text{--}11,8$ до $0,1 \text{ мг/дм}^3$. Для ефективного окиснення може бути використано інших окисників. Труднощі, зумовлені використанням цього методу, характерні для неглибоких свердловин з близьким розташуванням фільтрів та статичних рівнів від поверхні землі.

Схожим є метод "Субтерра" (Германія), що полягає в насиченні води киснем та закачуванні її у водоносний шар через колодязь з подальшим забором з нього води [174].

При обробці природних вод електрохімічним методом поряд з незалізненням та деманганацією досягається їх освітлення і знебарвлення, а також знекремнення і зниження окислюваності. Однак електрохімічний метод не знайшов широкого застосування в практиці водопідготовки.

Розроблена електрохімічна установка [175] дозволяє одночасно здійснювати окиснення двовалентного заліза та знезаражувати воду. Окиснення заліза відбувається за рахунок подачі електричного струму до блоку електрохімічного окиснення кисню та активного хлору. В результаті тривалентне залізо випадає в осад і легко фільтрується з води, а надлишок активного хлору служить для знезараження води.

Частіше всього в методі електрокоагуляції використовують розчинних у воді сталевих або алюмінієвих анодів. Під дією електричного струму відбувається розчинення металу. В роботі [176] описано процес електрокоагуляції видалення заліза з питної води з використанням магнієвого анода і оцинкованого заліза в якості катода. Результати показали, що максимальна ефективність видалення 98,4% досягається при щільності струму $0,06 \text{ A dm}^{-2}$ при рН 6,0. Процес адсорбції слідував кінетичній моделі другого порядку.

Авторами [177] для видалення марганцю за допомогою електрокоагуляції використовували алюмінієві електроди. Початкові концентрації Mn становили 185-405 мг/дм³, вхідна напруга була в межах 1-11В, відстані між електродами 1-5 см. Як показали результати дослідження, електрокоагуляція з використанням алюмінієвих електродів була досить ефективна, при цьому стан рівноваги досягався протягом 195 хв. Найбільша ефективність видалення марганцю склала 92%, при робочих умовах рН=9, початковій концентрації марганцю 360 мг/дм³ та відстані між електродами 2 мкм, вхідної напруги у 10 В.

Біохімічне очищення природних вод від заліза та марганцю полягає в тому, що в реакторі на фільтруючому завантаженні висівають колонії бактерій, які поглинають залізо та марганець з води, необхідний для своєї життєдіяльності. В якості завантажень можуть бути використані як природні так і синтетичні сорбенти. Біоплівку вирощують з мікроорганізмів, таких як *Galionella ferruginea*, *Clonothrix fusca*, *Lepthothrix ocharea*, *Lepthothrix echinata* і *Nitrosomas Nitrosobacter*, які в процесі своєї життєдіяльності утворюють на

зернах завантаження пористу масу, що містить оксиди заліза. Воду перед подачею на фільтр насичують киснем або повітрям.

Вважається, що інтенсивний ріст залізобактерій відмічається у воді з концентрацією від 10 до 30 мг/дм³ заліза, але за результатами ряду досліджень вони можуть активно розвиватися і при більш низьких його концентраціях. При цьому єдиною умовою розвитку - є підтримання кислотності середовища на достатньо низькому рівні при одночасному доступі кисню з повітря, хоча б у дуже малій кількості [178, 179].

Більшість бактерій, що окиснюють сполуки заліза [180], можуть окиснювати також сполуки марганцю (наприклад, *Leptothrix*, *Crenothrix*, *Hyphomicrobium*, *Siderocapsa*, *Siderocystis*, та *Metallogenium*) за різних умов [181, 182].

Для біологічного видалення сполук марганцю та заліза зазвичай використовують швидкі піщані фільтри, модифіковані оксидами MnO₂. В цьому випадку Mn²⁺ та Fe²⁺ адсорбується на оксиді MnO₂. При цьому одночасно відбувається як каталітичне так і біологічне окиснення, яке називають біоадсорбцією [183]. Період, що необхідний для ефективної роботи фільтру при видаленні сполук марганцю з води може становити 1-2 місяці. У разі присутності у воді амонію, біологічне окиснення сполук марганцю буде відбуватися лише по завершенню процесу нітрифікації. В цьому випадку початок роботи фільтруючого завантаження для підземної води з вмістом NH₄⁺ та Mn²⁺ може займати декілька місяців [184].

В роботі [185] досліджено здатність окиснення заліза та марганцю, що присутні у підземних водах до малорозчинних форм за допомогою хемісінтезуючих аеробних мікроорганізмів, які відносяться до груп залізо-манган-окиснювачів. У процесі аеробного дихання акцептором електронів виступає кисень, а донором – в основному вуглець вуглекислоти (вуглекислий газ, бікарбонат-іон). Утворені в результаті окиснення залізо- та манганвмішуючи продукти реакції здатні ініціювати і підтримувати

паралельне протікання процесів хімічного окиснення, виступаючи його каталізатором.

Біологічний метод знезалізнення та деманганациї може бути реалізований в технологіях внутріпластової обробки води (метод Верідокс) [186]. В цьому випадку частина підземної води, що забирається з водозабірної свердловини, направляється на влучення CO_2 , а також для насичення води киснем, після чого направляється у водоносний шар. Поступово формується замкнутий шар, насичений залізо- та марганокиснючими мікроорганізмами. Вода, яка надходить до водозабірної свердловини, проходить через цей шар та звільняється від сполук заліза і маргану.

Вченими із Нідерландів були отримані досить цікаві результати [187]. Дослідження проводили на двох свердловинах, що мали окремі подвійні біологічні фільтри, завантажені свіжим піском. Дослідження показали, що після вода після промивки фільтру з поверхневою аерацією містила більше залізо-гідроксидних відкладень, ніж залізо- та марганцево-окиснюючих бактерій. Згідно з [188] автокаталіз окиснення марганцю відбувався з утворенням марганцевого оксиду Mn_3O_4 , що є досить нестійким. З часом він переходить в окиснену і більш стабільну форму MnO_2 , при цьому втрачаючи каталітичні властивості, та потребуючи періодичної регенерації новими оксидами марганцю. Враховуючи отримані фотографії залізо- та марганцево-окиснюючих бактерій, вчені зробили висновок, що окиснення сполук марганцю та заліза було переважно бактеріологічне на фільтрах з відсутністю попередньої аерації. Адже аерація збільшує роль хімічного окиснення сполук марганцю та заліза, лімітуючи ріст цих бактерій. Варто відзначити, що ріст конкуруючих залізо- та марганцево-окиснюючих бактерій у біофільтрі стримує розвиток нітрифікуючих мікроорганізмів у ньому.

1.4.2. Видалення заліза та марганцю із води сорбційними, іонообмінними та мембранними методами

Сорбційні методи очищення природних вод для питних потреб відзначаються високою ефективністю та відносяться до одних з найбільш екологічно чистих методів. Критерієм при виборі сорбційного матеріалу для очищення води є його сорбційна ємність, селективність до певних іонів та його вартість. Найбільш використовуваними при очищенні природних вод є вуглецеві сорбенти, цеоліти, природні глини, кремнезем, та інші [189, 190].

В той же час, в широкій номенклатурі адсорбентів неорганічної і органічної природи провідна роль належить активованому вугіллю, виробництво якого базується на широко розповсюджених і доступних джерелах сировини і характеризується відносно простою технологією та дешевизною [191].

Модифікація активованого вугілля істотно впливає на його сорбційні властивості. У літературі були опубліковані різні методи модифікації, включаючи обробку кислотою або основою, озон, плазму та мікрохвильову обробку. В роботі [191] було охарактеризовано фізико-хімічні властивості модифікованого азотною кислотою гранульованого активованого вугілля (ГАВ). Експерименти по адсорбції $Mn(II)$ на модифікованих та не модифікованих поверхнях проводили при різних експериментальних умовах (змінювали рН, температуру, початкові концентрації $Mn(II)$ і дозу адсорбенту). Результати показали, що ГАВ після обробки кислотою мало поліпшення його пористої структури, крім того, кислотна обробка призвела до зниження рН і збільшення груп карбонових кислот.

Також важливим є природа активованого вугілля. Останнім часом все частіше досліджують використання ГАВ отриманих з відходів. Авторами роботи [193|191] було проведено дослідження сорбції іонів марганцю на різних типах активованого вугілля, отриманого з сільськогосподарських відходів. В результаті було виявлено, що $Mn(II)$ ефективно адсорбується на

поверхні таких вугілля. Рівноважна адсорбція досягається за 40 хв. Активовані вугілля природного походження можуть бути використані як недорогі адсорбенти для видалення марганцю з питної води.

Автори статті [194] для видалення іонів заліза та марганцю пропонують використання вугілля на основі цукрової тростини та рисового лушпиння. Для поліпшення сорбційних властивостей сировину попередньо просушували, карбонізували та обробляли лимонною кислотою. Після отримання гранульованого активованого вугілля, його додатково обробляли розчином хлориду феруму (III). Дослідження сорбції заліза та марганцю з використанням вугілля на основі цукрової тростини та рисового лушпиння, приготованого таким способом, показали 100% ефективність вилучення даних іонів.

Також в якості основи для отримання ГАВ можна використовувати кокосове лушпиння, волокна або кокосову койру. В деяких випадках вугілля отримане з кокосової оболонки модифікують розчинами трьохвалентного заліза або оксидом марганцю [195], отримуючи при цьому сорбент з високими сорбційними властивостями по відношенню до іонів двовалентного марганцю та заліза. При очищенні ґрунтових вод з високим вмістом заліза та марганцю, спостерігалось видалення даних іонів нижче 0,3 мг/дм³ без підвищення рН середовища.

Активовані вугілля на базі кокосових волокон мають хорошу пористість і високу площу поверхні. Адсорбційні властивості кокосової оболонки обумовлені наявністю деяких функціональних груп, таких як карбонові, гідроксильні і лактонові, які мають високу спорідненість до іонів металів. В дослідженнях [196] з використанням ГАВ отриманого з кокосового волокна було досягнуто ефективності вилучення заліза 96%. Попередньо вугілля було оброблене 0,1 Н розчинами NaOH та CH₃COOH. Максимальне видалення іонів заліза спостерігалось в діапазоні рН 4 – 5.

Для адсорбційного видалення сполук заліза та марганцю в якості сорбенту можна використовували природні матеріали, такі як доломіт,

цеоліт, сапонін, керамзит, кварцит та глини різного походження. Наприклад застосування щебеню з гранодіориту призводить до збільшення фільтроциклу. Глауконіт і клиноптиоліт використовують за їхні іонообмінні властивості, хоча вони характеризуються низькою обмінною ємністю. З ціллю інтенсифікації знезалізнення та деманганзації води, а також для пониження її корозійної активності підвищують лужність додаванням реагентів або модифікацією фільтрувального середовища[197].

В роботі [198] вивчали характеристики природних цеолітів та їх адсорбційні властивості щодо іонів Pb^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{2+} та Mn^{2+} у водних розчинах. Попередньо була проведена термохімічна модифікація природного цеоліту з метою підвищення іонообмінної ємності. Результати показали практично повне видалення (>90%) всіх досліджених іонів металів. Активація NCl-цеоліту проходила шляхом обробки розчинами NaCl, NaOH, Na_2CO_3 та NH_4Cl . В результаті чого було значно підвищено адсорбцію Mn^{2+} в порівняно з природним цеолітом.

Для підвищення сорбційної ємності по іонам заліза було синтезовано Na-A цеоліт з каолініту [198] двома різними способами: 1 спосіб – каолініт замочували гідроксидом натрію перед гідротермальною обробкою (ZAF); 2 – каолініт піддавали кальцинуванню з лужним розчином (ZAC). Результати по сорбції іонів заліза з водного розчину показали, що максимальна ємність по іонам заліза цеоліту виду ZAF (5,62 мг/г) була досягнута при часі контакту в 5 хв., тоді як найбільша ємність по іонам заліза за допомогою цеоліту виду ZAC (4,3 мг/г) через 8 год. При збільшенні маси адсорбенту з 0,4 г до 0,6 г ефективність видалення заліза на синтезованому цеоліті збільшилася з 45% до 87,6% для виду ZAF і з 35% до 86,7% для виду ZAC.

В роботах [200, 201] автори досліджували вилучення іонів марганцю та заліза на цеоліті, що був модифікований марганцевим оксидом (MOCZ) та цеоліт з покритий оксидом заліза (FOCZ). Для отримання цеоліту модифікованого оксидом марганцю його обробляли перманганатом калію, а для модифікації цеоліту оксидом заліза його обробляли розчином нітрату

заліза (III) та розчином лугу. Оптимальні умови для максимальної адсорбції іонів марганцю на цеоліті MOCZ були досягнуті при рН=7 та концентрації іонів Mn^{2+} 5 мг/дм³, а для цеоліту FOCZ при рН=8 та концентрації іонів Mn^{2+} 4 мг/дм³ [200]. Результати по вилученню іонів заліза показали, що цеоліт MOCZ має більшу сорбційну ємність ніж цеоліт FOCZ [201].

Видалення сполук марганцю та заліза з води може бути реалізоване за допомогою методу іонного обміну, що полягає у фільтруванні води через завантаження в сольовій або кислій формі. При цьому може одночасно відбуватися пом'якшення та знесолення води. Тому, іонообмінний метод доцільно застосовувати для комплексного очищення води, її пом'якшення та видалення сполук заліза та марганцю [202].

Для комплексного очищення води рекомендовані багатокомпонентні завантаження із суміші фільтруючих матеріалів різних типів. Наприклад у роботі [203] було використано п'ять сумішей адсорбційного матеріалу до складу яких входили в різних пропорціях такі завантаження: гранульоване активоване вугілля, активоване вуглецеве волокно, гранульовані іонообмінні смоли (карбоксилвмісткі, сульфовмісткі або фосфорвмісткі катіоніти) та сильноосновні аніонообмінні іоніти, іонообмінне волокно (поліамфолітне волокно на основі поліакрилонітрила). Всі варіанти сумішей дозволяють досягти високого ступеня очищення від іонів жорсткості, важких металів і органічних речовин.

У патенті [204] запропоновано фільтрувальне завантаження для комплексного очищення води, яке містить наступні компоненти: матеріал природного походження, інертний полімерний матеріал, низькоосновний аніоніт, низькоосновний аніоніт, що імпрегнований гумусовими речовинами, високоосновний аніоніт, низькоосновний аніоніт, що імпрегнований залізом, Na- і/або K-сильнокислотний катіоніт. Запропоноване завантаження ефективно очищує воду в такому діапазоні концентрацій: Fe - не більше 10мг/л; Al - не більше 0,8мг/л; Mn - не більше 2мг/л; Вміст солей - не більше

4г/л; Органічні домішки - не більше 15мг O₂/л; H₂S - не більше 3мг/л; Іони жорсткості - не більше 20мг-екв/л.

Також відоме фільтрувальне завантаження для комплексного очищення води [205], яке може бути використано для сорбційного очищення вод як поверхневих, так і артезіанських джерел водопостачання від іонів металів, особливо Fe і Mn, солей жорсткості, алюмінію, органічних забруднень і сірководню та містить у своєму складі низькоосновний аніоніт, імпрегнований гумусовими речовинами, вугілля або пісок, інертний полімерний матеріал з щільністю, не вище щільності інших компонентів завантаження, а також низькоосновний аніоніт, і високоосновний аніоніт.

В статті [206] представлені результати ослідження сорбційного вилучення іонів марганцю(II) та хрому(II) з водних розчинів на іонообмінних смолах синтезованих за допомогою довголанцюгових зшиваючих агентів (LCA). Висока селективність і хороші кінетичні властивості цих сорбентів дозволили досягти кількісного 100% вилучення даних іонів в протиточних колонах.

В роботі [207] досліджено сорбційні властивості та селективність катіонітів по відношенню до іонів Mn²⁺ і Fe³⁺ в рівноважних і динамічних умовах. Встановлено, що іоніти КБ-2Е-16, Токем-250, Токем-140 мають широкий робочий діапазон рН. Карбоксильні катіоніти КБ-2Е-16, Токем-250 виявляють селективність до іонів Mn²⁺, а сульфокатіоніт Токем-140 – до іонів Fe³⁺.

Авторами [208] було вивчено процеси сорбції іонів Fe(III) та Fe(II) з водних розчинів солей на слабокислотних катіонітах КБ-4, КБ-4П-2 і на сильнокислотних КУ-1, КУ-2-8. Найбільшою сорбційною ємністю по відношенню до іонів заліза володіє сорбент КБ-4. Також було оцінено вплив температури на сорбційну здатність катіонітів.

В роботі [209] були досліджені кілька комбінованих сорбційних завантажень для вилучення іонів марганцю та заліза, до складу яких входили 1. – цеоліт Сокирницького родовища в суміші з катіонітом Токем КУ-100; 2.

– каталітичний сорбент ОДМ-2Ф в суміші з катіонітом Токем КУ-100; 3. – горіла порода «Рожевий пісок», в суміші з катіонітом Токем КУ-100; 4. – каталітичний сорбент МФО-47 в суміші з катіонітом Токем КУ-100. Процеси вилучення іонів Fe^{2+} , Fe^{3+} та Mn^{2+} , а також солей жорсткості з модельних розчинів проводилися в статичних умовах з використанням магнітної мішалки. За підсумками проведених досліджень було визначено, що каталітичний сорбент ОДМ-2Ф мав найбільшу питому поверхню на відміну від матеріалу МФО-47, який мав найменшу. Найкращими характеристиками при вилученні іонів заліза (II) з модельного розчину показала суміш під № 2. Властивості сорбентів при вилученні іонів марганцю були практично однаковими у всіх випадках. У сумішах матеріалів 3 і 4 спостерігалися поліпшення сорбційних властивостей після 60 хв. перемішування, в порівнянні з зразками 1 та 2.

Проте застосування іонного обміну для знезалізнення та деманганізації води обмежується присутністю в воді тривалентного заліза, яке швидко «забиває» смоли і погано вимивається. Тому іонообмінні катіоніти зазвичай застосовуються лише в тих випадках, коли необхідно очистити воду до високого ступеня чистоти.

Наступним способом, що не вимагає попереднього окиснення заліза та марганцю є мембранний метод. Мембрани застосовуються для видалення з води як розчиненого, так і колоїдного заліза або марганцю. До мембранних процесів можна віднести мікрофільтрацію (MF/МФ), ультрафільтрацію (UF/УФ), нанофільтрацію (NF/НФ), та зворотній осмос (RO/ЗО) [210209].

Оскільки розміри пор в мембранах, що використовуються для ультрафільтрації та мікрофільтрації більші ніж іони металів, зазвичай застосовують попередню обробку води поверхнево-активними речовинами або гідрофільними полімерами для того, щоб збільшити їх розмір. Таку стратегію мембранного очищення використовували для видалення заліза з ґрунту [112]. Залізо, присутнє у водній системі, також видаляють з використанням різних методів, заснованих на мембранній технології.

Наприклад, групою дослідників [211] були використані системи УФ для видалення заліза з озерної води. Початкова концентрація заліза в очищуваній воді становила 1 мг/дм³. Максимальна ефективність видалення заліза (98%) була отримана при рН=7,1. Механізм видалення заліза пов'язаний з утворенням малорозчинних частинок гідроксиду заліза внаслідок окиснення іонів металу розчином кисню, присутнім у воді. Прямочинний процес УФ показав кращу ефективність видалення заліза (90–98%), ніж перехресний (65–85%).

В роботі [213] системи MF/МФ також використовуються в поєднанні з окисненням для видалення заліза з підземних вод. В якості окислювача використовували NaOCl для утворення оксиду заліза перед фільтруванням підземних вод за допомогою системи мікрофільтрації. Процес показав чудову ефективність видалення заліза (> 95%) при рН=8 та початковій концентрації по іонам заліза 10 мг/дм³. Інтенсивне перемішування зменшило стійкість осаду за рахунок утворення оксидів заліза, таким чином сприяло підвищенню ефективності системи МФ. У випадку видалення сполук марганцю з води проводили попереднє окиснення перманганатом калію до формування часток розміром 1,5 – 50 нм з подальшим фільтруванням крізь полімерну мембрану з абсолютною пористістю 0,2 нм. Результати аналізу мікрофільтраційного перміату не виявили присутності сполук марганцю при їх вихідній концентрації до 2 мг/дм³.

В статті [214] приводиться приклад використання полімерної мембрани на основі полієфірсульфону (PES/ПЕС) модифікованої полівінілпіролідом (PVP/ПВП) в якості пореутворювача для видалення заліза з води. Фізичні властивості (проникність, пористість та рівноважний вміст води) і хімічні властивості (рН та поверхневий вміст кисню) мембран залежали від зміни кількості ПВП. Максимальна ефективність видалення заліза (98%) досягалася при початковій концентрації заліза 15 мг/дм³ з 1мас.% ПВП. При подальшому збільшенні вмісту ПВП спостерігалось зменшення ефективності процесу видалення іонів заліза.

Проведені дослідження [215] вивчення здатності нанофільтраційних (НФ) та ультрафільтраційних (УФ) мембран для очищення підземних вод показали, що НФ мембрани мали вищу пропускну здатність ніж УФ. В дослідженнях були використані комерційні мембрани TS40, TFC-SR3 і GHSP для визначення їх продуктивності. Дослідження проводилися з використанням природних підземних вод, отриманих з свердловини за початкових концентрацій заліза і марганцю $7,15 \text{ мг/дм}^3$ та $0,87 \text{ мг/дм}^3$ відповідно. Затримання іонів заліза проходило більш ефективно ніж іонів марганцю. Було визначено, що НФ мембрана TFC-SR3 ефективно справлялася в очищенні підземних вод для питного водопостачання відповідно до стандарту ВООЗ.

У роботі [216] проведено дослідження видалення сполук марганцю з підземної води при використанні водорозчинних хелатних полімерів в якості поліакрилової кислоти (ПАА). Вилучення сполук марганцю за допомогою ультрафільтраційної мембрани проходило не ефективно у кислій області рН, проте ефективність значно зростає при додаванні до вихідного розчину поліакрилової кислоти, що можна пояснити утворенням Mn^{2+} – ПАА хелатних комплексів, які відштовхувалися мембраною.

Однак мембранні методи є дорогими і рідко використовуються для знезалізнення та деманганації води. Крім того, поверхня мембрани легко забиваються утвореним осадом нерозчинних сполук заліза та марганцю, а також поглинають розчинене двовалентне залізо в наслідок чого втрачають здатність ефективно затримувати інші речовини []. Застосування мембранних методів в технологіях очищення води оправдано там, де необхідна висока ступінь очищення води, в тому числі і від заліза та марганцю, наприклад, в медичній або харчовій промисловості.

Висновки до розділу 1

На підставі аналізу літературних джерел визначено сучасний стан та ефективність існуючих різноманітних технологій знезалізнення та деманганації води. Також було розглянуто й проаналізовано умови застосування цих технологій та виділено основні напрямки дисертаційної роботи.

З огляду літературних даних можна зробити висновок, що в даний час найбільший інтерес для очищення природних вод від сполук заліза та марганцю визивають каталітичні, біологічні та іонообмінні методи очищення води. Їх переваги і недоліки було обговорено, але однозначно оцінити ефективність і конкурентоспроможність цих методів дуже важко. На вибір того чи іншого методу очищення води від сполук марганцю та заліза впливає, як характеристики та параметри вихідної води, так і походження і природа сполук марганцю та заліза (їх присутність у вигляді розчинних сполук, органічних або гумінових комплексів). Також необхідно враховувати ціль обробки природних вод.

Останнім часом більшість досліджень по знезалізненню та деманганації води спрямовано на створення нових модифікованих сорбентів-каталізаторів на основі природних видів сировини або синтетичних матеріалів, при цьому розробляються способи їх отримання і модифікації. Цей напрямок є пріоритетним з точки зору їх ефективності, а також економічності та екологічності.

РОЗДІЛ II

ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1. Об'єкти досліджень

Характеристика водних середовищ

Дослідження з інтенсифікації процесів знезалізнення та деманганації води здійснювались на модельних розчинах приготованих на дистильованій, водопровідній та артезіанській воді м. Києва (табл. 2.1.). Модельні розчини готувались шляхом додавання до води, розрахованої кількості солей FeSO_4 та MnSO_4 , необхідної для досягнення розрахованих вихідних концентрацій заліза і мангану.

Таблиця 2.1 – Характеристика водопровідної та артезіанської води

Показник	Водопровідна вода м. Київ	Артезіанська вода, м. Київ
Жорсткість, мг-екв/дм ³	4,2 – 5,2	4,3 – 4,8
Концентрація іонів кальцію, мг- екв/дм ³	3,60 – 4,0	2,4– 3,2
Концентрація іонів магнію, мг- екв/дм ³	0,80 – 1,2	0,9 – 2,0
Лужність, мг-екв/дм ³	4,0 – 5,5	3,4 – 4,5
Сульфати, мг/дм ³	20,0 – 40,0	10 – 50
Хлориди, мг/дм ³	15,0 – 35,0	30,0 – 100,0
Концентрація іонів заліза, мг/дм ³	0 – 0,3	0,2 – 0,5
Мінералізація, мг/дм ³	250,0 – 350,0	350,0 – 450,0
pH, од.	7,5 – 8,2	7,9 – 8,5

Реагенти та матеріали

В дослідженнях вилучення іонів заліза та марганцю з водних розчинів використовували сильнокислотний катіоніт КУ-2-8, слабокислотний катіоніт DOWEX MAC-3 та високоосновний аніоніт АВ-17-8 (табл. 2.2).

Таблиця 2.2 – Фізико-хімічні властивості іонітів

Характеристика	КУ-2-8	DOWEX MAC-3	AB-17-8
Нормативні документи	ГОСТ 20298-74	specifications FDA 21CFR173-25	ГОСТ 20301-74
Іонна форма	H ⁺	H ⁺	Cl ⁻
Тип, активна група	Катіоніт сильнокислотний, гелевий, полістирольний	Катіоніт, слабокислотний, макропористий, поліакрилатний	Аніоніт, високоосновний, гелевий, стирольний з 8% дивінілбензолу
Динамічна обмінна ємність, г-екв/дм ³	1,6	3,3	700
Повна статична обмінна ємність, г-екв/дм ³	1,8 – 2,0	3,8 – 4,5	1,15
Масова доля вологи, %	48 – 58	45 – 50	35 – 50
Розмір зерен, мм	0,315 – 1,25	0,4 – 1,25	0,315 – 1,25
Ефективний розмір зерен, мм	0,4 – 0,55	0,41 – 0,54	0,4 – 0,6
Вміст робочої фракції, %	96	97	95
Коефіцієнт однорідності	1,4 – 1,7	1,4 – 1,8	1,8
Об'ємна густина, г/дм ³	780 – 880	740 – 800	670 – 730
Осмотична стабільність, %	94,5	99	92,5

2.2. Прилади та обладнання, використані в роботі

Визначення фізичних величин проводили за допомогою наступного обладнання:

- оптичну густину розчинів визначали фотоколориметром КФК-2;
- величину рН середовища визначали лабораторним іономіром И-160МИ;
- масу речовини визначали на вагах аналітичних електронних Radwag AS 110/C та ваги технічні Jadever ЖКН-1000
- для перемішування водних розчинів використовували магнітні мішалки Magnetic Stirrer Model 601.

2.3. Методи та методики дослідження

В роботі були використані іонообмінні, сорбційні та каталітичні методи очищення води від іонів заліза та марганцю.

Показники якості води визначали відповідно загальноприйнятими методами аналітичного контролю, рекомендованими у ДСанПіН 2.2.4-171-10 «Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною». Для визначення концентрацій речовин застосовувались різні методики описані у відповідних документах [217, 219, 220].

Для визначення жорсткості використовували метод трилонометрії із індикатором еріохром чорний Т. Концентрацію кальцію визначали методом трилонометрії із індикатором мурексид. Концентрацію магнію визначали за різницею отриманих концентрацій між значеннями жорсткості та кальцію. Лужність та кислотність розчинів визначали за методом кислотно-основного титрування із індикатором метилоранж [217].

Визначення концентрацій заліза відбувалось за «ГОСТ 4011-72. Методы измерения массовой концентрации общего железа» (ГОСТ чинний до 01.01.2019 р.) [219] з сульфосаліциловою кислотою фотометричним методом. Діапазон вимірювання масової концентрації загального заліза без розведення проби становить 0,10-10,00 мг/дм³. Сумарна похибка вимірювання у цьому діапазоні з P=0,95 знаходиться у межах 0,01-0,03 мг/дм³.

Визначення концентрації мангану відбувалось за «ГОСТ 4974-72. Методы определения содержания марганца» (ГОСТ чинний до 01.01.2019 р.) [220] з персульфатом амонію фотометричним методом. Чутливість методу становить 0,010 мг/дм³ у діапазоні вимірювання 0,10-5,00 мг/дм³.

2.3.1. Іонообмінне очищення води від іонів заліза та іонів жорсткості

Процеси іонообмінного очищення води від іонів заліза в присутності іонів жорсткості досліджували з використанням слабокислотного катіоніту

Dowex MAC-3 та сильнокислотного катіоніту КУ-2-8 в соловій (Na^+ та Ca^{2+}) та кислій формах. Катіоніти в Na^+ -форму переводили 5%-м розчином гідроксиду натрію, катіоніти в Ca^{2+} -форму переводили 10%-м розчином хлориду кальцію.

Сорбція іонів заліза проходила в динамічних умовах, розчин сульфату заліза приготований на дистильованій, артезіанській або водопровідній воді пропускали через колонку заповнену іонітом об'ємом 5-20 cm^3 при витраті 10-15 $\text{cm}^3/\text{хв}$. Початкова концентрація заліза в модельних розчинах становила від 0,5 до 10 mg/dm^3 . Проби відбирали об'ємом 0,25-0,5 dm^3 .

Як на вході в колонку так і на виході з неї контролювали такі показники: концентрацію іонів заліза та іонів жорсткості, рН, лужність, кислотність. Для визначення цих параметрів використовували методики приведені в довіднику [217, 219].

Регенерацію катіонітів Dowex MAC-3 та КУ-2-8 проводили 1-5%-ми розчинами соляної кислоти. Витрата регенераційного розчину становила 1-2 $\text{cm}^3/\text{хв}$. У відібраних пробах, об'ємом 10-50 cm^3 , визначали концентрацію іонів заліза [219], іонів жорсткості та кислотність [217].

Для каталітичного окиснення іонів заліза використовували аніоніт АВ-17-8 в ClO_2^- та MnO_4^- -формах. Аніоніт в ClO_2^- -форму переводили 10%-м розчином NaClO_2 (хлорат натрію), а в MnO_4^- -форму – 10%-м розчином KMnO_4 (перманганат калію). Окиснення іонів заліза проходило в динамічних умовах фільтруванням розчину сульфату заліза з концентрацією 15 mg/dm^3 приготованого на дистильованій або водопровідній воді через 20 cm^3 іоніту з витратою розчину 10-15 $\text{cm}^3/\text{хв}$. Проби об'ємом 0,25 dm^3 аналізували на залишковий вміст іонів заліза, вільного хлору Cl_2 та рН середовища відповідно методикам представленим у довіднику [217, 219].

Обмінну динамічну ємність ($\text{ОДЄ}_{\text{до.пр.}}$, $\text{mg-екв}/\text{dm}^3$) до проскоку розраховували за формулою:

$$\text{ОДЄ}_{\text{до.пр.}} = \frac{\sum_{i=1}^n (C_{\text{поч}} - C_i) \cdot V_{\text{П}}}{V_i}, \quad (2.1)$$

де $C_{\text{поч}}$ – початкова концентрація іонів в розчині, мг-екв/дм³;
 C_i – концентрація іонів в і-тій пробі після сорбції, мг-екв/дм³; $V_{\text{п}}$ – об'єм проби, дм³; V_i – об'єм іоніту, дм³; n – кількість проб, відібраних до проскоку іонів заліза та жорсткості.

Повну обмінну динамічну ємність (ПОДЄ , мг-екв/см³) іоніту визначали за формулою, виходячи з маси сорбованих іонів:

$$\text{ПОДЄ} = \frac{\sum_{i=1}^n (C_{\text{поч}} - C_i) \cdot V_{\text{П}}}{V_i}, \quad (2.2)$$

де $C_{\text{поч}}$ – початкова концентрація іонів в розчині, мг-екв/дм³; C_i – концентрація іонів в і-тій пробі після сорбції, мг-екв/дм³; $V_{\text{п}}$ – об'єм проби, дм³; V_i – об'єм іоніту, дм³; n – кількість проб відібраних до вичерпання ємності іоніту.

Ступінь вилучення іонів заліза (Z , %) з водних розчинів на іоніті розраховували, як відношення залишкової і початкової концентрації:

$$Z = \left(1 - \frac{C_{\text{зал.}}}{C_{\text{поч.}}} \right) \cdot 100\%, \quad (2.3)$$

де $C_{\text{зал.}}$ – залишкова концентрація іонів у розчині; $C_{\text{поч.}}$ – початкова концентрація іонів у розчині.

Ступінь регенерації іоніту ($Z_{\text{п}}$, %) розраховували як відношення маси десорбованих і сорбованих іонів:

$$Z = \left(\frac{\sum_{i=1}^n M_i^{\text{Д}}}{M_c} \right) \cdot 100\%, \quad (2.4)$$

де $M_i^{\text{Д}}$ – кількість десорбованих іонів з і-тою пробою регенераційного розчину, мг-екв/дм³; M_c – кількість сорбованих іонів, мг-екв/дм³.

2.3.2. Знезалізнення води за допомогою іонообмінних сумішей

При вивченні процесів знезалізнення води було використано суміш іонообмінних матеріалів. Дослідження процесів сорбції проводили в

динамічних умовах. Для цього використовували іонообмінну колонку заповнену сумішшю катіонітів КУ-2-8 та DOWEX MAC-3 при співвідношенні 1:1, 1:2 або 1:10 загальним об'ємом 10-60 см³. Катіоніти DOWEX MAC-3 та КУ-2-8 використовували в H⁺ або Na⁺ формах.

Модельні розчини іонів заліза приготовані на водопровідній або дистильованій воді пропускали через суміш катіонітів з витратою 10-15 см³/хв. Для визначення параметрів, а саме: жорсткості, концентрації іонів заліза, лужності, кислотності, рН води, відбирали проби об'ємом 0,25–0,5 дм³ та визначали їх концентрації відповідно методикам [217].

На основі отриманих результатів розраховували повну обмінну динамічну ємність суміші іонітів та ступінь вилучення іонів заліза за формулами (2.1 – 2.3).

Для регенерації суміші катіонітів Dowex MAC-3 та КУ-2-8 в кальцій-магнієвій-залізній формі використовували суміш розчинів хлориду натрію та кислого розчину. Як кислий розчин використовували соляну кислоту та бісульфат натрію. При цьому в 10%-й розчин хлориду натрію додавали соляну кислоту або бісульфат натрію. Кислотність розчинів становила 320-360 мг-екв/дм³.

Також для вивчення процесів окиснення іонів заліза за допомогою іонообмінних сумішей використовували суміш сильнокислотного катіоніту КУ-2-8 в сольовій (Na⁺) формі та високоосновний аніоніт АВ-17-8 в ClO₂⁻, CO₃²⁻ та OH⁻ формах. Катіоніт в Na⁺-форму переводили 5%-м розчином гідроксиду натрію. Аніоніти в ClO₂⁻ та CO₃²⁻-форму переводили 10%-м розчином гіпохлорату натрію NaClO₂ та 10%-м розчином карбонату натрію Na₂CO₃ відповідно, в OH⁻-форму аніоніт переводили 10%-м розчином лугу.

В якості фільтруючого завантаження використовували суміш катіоніту КУ-2-8 в Na⁺ формі та аніоніту АВ-17-8 в ClO₂⁻-формі в об'ємному співвідношенні 3:1 (15 см³ та 5 см³ іоніту відповідно). Також використовували суміші лише аніонітів в ClO₂⁻ та CO₃²⁻ формах та суміші аніонітів в ClO₂⁻ та OH⁻ формах при співвідношенні 1:10 та 1:8.

Модельні розчини заліза готувалися на водопровідній воді з початковими концентраціями по іонам заліза 10-100 мг/дм³. Процес фільтрування проводили в колонці заповненою сумішшю іонітів при витраті розчину 10-15 см³/хв. Проби відбирали об'ємом 0,5 дм³ та визначали залишкові концентрації заліза та вільного хлору відповідно до методик [217, 219].

Для оцінки ефективності окиснення сполук заліза за рахунок дії лише окисних спроможностей суміші іонітів та виключення впливу кисню розчин попередньо знекиснювали. Для цього водопровідну воду пропускали через колонку заповнену катіонітом КУ-2-8 в Fe²⁺ формі, попередньо обробленим 10%-м розчином сульфату заліза, об'ємом 40-100 см³. Концентрація іонів заліза на виході із колонки становила 10-120 мг/дм³. При цьому в колонці відбувалося повне зв'язування кисню.

2.3.3. Методика створення каталітичного фільтрувального завантаження

Каталітичні завантаження отримували шляхом обробки певного об'єму фільтрувального завантаження модифікуючими реагентами в заданій послідовності.

В якості фільтрувального завантаження використовували цеоліт та слабо-кислотний катіоніт Dowex MAC-3. В якості модифікуючих реагентів використовували сірчанокисле залізо (FeSO₄·7H₂O), хлорид марганцю (MnCl₂·4H₂O) та перманганат калію KMnO₄.

У першому випадку 20 см³ цеоліту марки ЦПС з фракційним складом 3-5 см, в статистичних умовах обробляли 5%-м розчином KMnO₄, відстоювали протягом доби. Після чого промивали дистильованою водою до повного видалення залишків перманганату. Для приготування сорбентів-каталізаторів в марганцевій та залізній формах використовували слабо-кислотний катіоніт DOWEX MAC-3. Для цього брали 20 см³ катіоніту

DOWEX MAC-3 в H^+ -формі та за статистичних умов обробляли його відповідно 15%-м розчином солі $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ або 5%-м розчином солі $FeSO_4 \cdot 7H_2O$. Після чого промивали дистильованою водою до повного видалення залишків солі. Потім оброблювали 1%-м розчином лугу та залишали відстоятися протягом доби. Після чого знову промивали дистильованою водою до нейтрального значення рН (за лакмусовим папірцем) та заливали 5%-м розчином $KMnO_4$, відстоювали протягом доби. Сорбент відмивали достатньою кількістю дистильованої води до повного видалення залишків перманганату.

Також було створено каталітичне фільтрувальне завантаження на основі полімерної смоли та магнетиту. В якості смоли використовували катіоніт КУ-2-8 в кислій формі. Для отримання магнетиту в порах та на поверхні катіоніту попередньо проводили сорбцію іонів двовалентного та тривалентного заліза у співвідношенні 1:2 із розчинів солей сульфату заліза та хлориду заліза відповідно. Після чого іоніт промивали від залишків розчину заліза та обробляли його 10%-м розчином лугу в заданому діапазоні рН 9-10. Для дозрівання каталітичного шару модифікований катіоніт залишали у маточному розчині на годину, після чого його промивали дистильованою водою до нейтрального значення рН.

2.3.4. Методика визначення окислювальної здатності модифікованих завантажень

З метою дослідження окислювальної здатності синтезованих фільтрувальних завантажень на основі цеоліту модифікованого перманганатом калію та катіоніту DOWEX MAC-3 модифікованого солями марганцю або заліза за динамічних умов пропускали розчин сульфату заліза приготований на дистильованій чи водопровідній воді через шар фільтрувального завантаження об'ємом 20 см^3 .

Проби відбирали об'ємом 0,5-1 дм³, при витраті розчину 10-15 см³/хв. При цьому контролювали такі показники: концентрацію іонів заліза та іонів жорсткості, рН. Для визначення цих параметрів використовували методики приведені в довіднику [217, 219].

Для оцінки реальної окислювальної здатності аніоніту АВ-17-8 в ClO_2^- та MnO_4^- формах було поміщено по 20 м³ аніоніту в розчин сульфату заліза об'ємом 1,1 дм³ з початковою концентрацією заліза 5,2 г/дм³. Через добу визначали залишковий вміст заліза.

Масу окисленого заліза m_{Fe} (мг) визначали за формулою:

$$m_i^{Fe} = (C_{\text{поч.}} - C_i) \cdot V_{\text{п}}, \quad (2.5)$$

де $C_{\text{поч}}$ – початкова концентрація іонів в розчині, мг/дм³;

C_i – концентрація іонів в i -тій пробі, мг/дм³;

$V_{\text{п}}$ – об'єм проби, дм³;

Загальну масу окисленого заліза визначали як суму окисленого заліза з всіх відібраних проб:

$$m_{\text{заг.}}^{Fe} = \sum_{i=1}^n m_i^{Fe}, \quad (2.6)$$

Ступінь вилучення іонів Z (%) заліза визначали за формулою:

$$Z = \frac{(C_{\text{поч.}} - C_i)}{C_{\text{поч.}}} \cdot 100\%, \quad (2.7)$$

2.3.5. Методика визначення кінетичних параметрів окиснення іонів заліза в водному середовищі

Дослідження процесу самовільного окислення іонів заліза у водному середовищі за рахунок впливу кисню повітря проводилося на модельних розчинах приготованих на водопровідній та дистильованій воді з початковими концентраціями іонів заліза від 1 до 30 мг/дм³ та початковими значеннями рН розчинів 7,2 – 7,8. Проби об'ємом 0,25 та 0,5 дм³ залишали відстоюватися у відкритому доступі для повітря. Заміри залишкових концентрацій заліза проводилися кожену годину протягом перших 6 годин та

через добу. Початкові та кінцеві концентрації заліза, а також рН розчинів визначали відповідно методикам [217, 219].

Для визначення порядку реакції окиснення іонів заліза в водному середовищі в залежності від його концентрації використовували графічний метод [218]. Для цього були побудовані інтегральні кінетичні криві для реакції 0-го порядку в координатах $C_i - t$, для реакції 1-го порядку в координатах $\ln C_i - t$, для реакції 2-го порядку в координатах $1/ C_i - t$ та для 3-го порядку в системі координат $1/ C_i^2 - t$. В залежності в яких координатах буде отримана пряма лінія тому порядку відповідатиме кінетична реакція окиснення іонів заліза, що описуватиме наявні експериментальні дані.

Для визначення константи швидкості реакції був використаний метод підстановки. Константи реакцій розраховувалися відповідно формул представлених в таблиці.

Порядок реакції	Диференціальне кінетичне рівняння	Інтегральне кінетичне рівняння	Розрахунок константи швидкості
0	$-\frac{dc}{dt} = k_0 c^0$	$c = c_0 - k_0 t$	$k_0 = \frac{c_0 - c}{t}$
1	$-\frac{dc}{dt} = k_1 c^1$	$\ln c = \ln c_0 - k_1 t$	$k_1 = \frac{\ln(c_0/c)}{t}$
2	$-\frac{dc}{dt} = k_2 c^2$	$\frac{1}{c} = \frac{1}{c_0} + k_2 t$	$k_2 = \frac{c_0 - c}{c_0 \cdot c \cdot t}$
3	$-\frac{dc}{dt} = k_3 c^3$	$\frac{1}{c^2} = \frac{1}{c_0^2} + 2k_3 t$	$k_2 = \frac{c_0^2 - c^2}{2tc^2 \cdot c_0^2}$

Отже, щоб встановити порядок кінетичного рівняння, яке задовільно описує наявні експериментальні дані, потрібно розрахувати значення k за кожною з 4-х формул для всіх заданих моментів часу t , проаналізувати отримані результати і встановити, яка з 4-х формул дозволяє отримати величину, значення якої не залежать від часу. Обчислені значення k в такому випадку не змінюються, а коливаються відносно деякої середньої величини.

Для встановлення впливу кисню на швидкість процесу окиснення іонів заліза у воді було проведено експериментальні дослідження з застосуванням

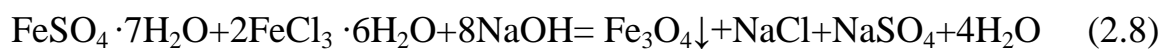
додаткового аерування розчинів. Для цього використовували пористий аератор, який забезпечував інтенсивність борбатажу $0,5 \text{ дм}^3/\text{хв}$. Як і в попередніх дослідах за статичних умов розчини об'ємом $0,25$ або $0,5 \text{ дм}^3$ з концентраціями по іонах заліза від 1 до 30 мг/дм^3 продували повітрям протягом 4-х годин, визначаючи залишковий вміст заліза кожену годину барботування. За отриманими даними розраховували ефективність очищення води від іонів заліза (2.5 – 2.7).

Для встановлення впливу рН середовища на швидкість окиснення іонів заліза були проведені дослідження на модельних розчинах приготованих на водопровідній воді з концентрацією по іонам заліза 30 мг/дм^3 з доведенням рН розчинів від $7,20$ до $9,00$. Зміну концентрацій заліза фіксували кожену годину на протязі 6-ти годин та через добу.

Для вивчення впливу продуктів гідролізу утворених в результаті окиснення іонів заліза на подальше вилучення даних іонів було проведено дослідження повторного окиснення нової порції розчину. Для цього попередньо відстояний розчин декантували, залишаючи утворений осад та готували нові модельні розчини з концентрацією іонів заліза 3 мг/дм^3 , 5 мг/дм^3 та 12 мг/дм^3 . Залишковий вміст іонів заліза визначали кожену годину протягом перших 4-х годин та через добу. Також було проведено дослідження для встановлення періоду ефективності каталітичної дії утвореного осаду в процесі великої кількості циклів відстоювання. Аналогічні експерименти проводилися з використанням осаду відстояного на протязі 2-х тижнів та на модельних розчинах з тими ж концентраціями. На основі отриманих даних визначали масу окисненого заліза та ступінь вилучення заліза за розрахунковими формулами (2.5 – 2.7).

Для встановлення впливу та дози каталізатора на швидкість окиснення іонів заліза у водному середовищі дослідження проводили на модельних розчинах приготованих на водопровідній воді з концентрацією іонів заліза від 2 до 30 мг/дм^3 . В якості каталізатора використовували магнетит (Fe_3O_4). Для отримання магнетиту у вигляді суспензії застосували

метод осадження магнітних часток з суміші розчинів солей сульфату заліза (II) та хлориду заліза (III) в лужному середовищі. Вихід продукту розраховували при співвідношенні $Fe^{2+}:Fe^{3+} = 1:2$ за реакцією :



Наночастинки магнетиту формували в діапазоні рН 9–10. Для дозрівання синтезовані частки магнетиту залишали у маточному розчині на годину, після чого отриману суспензію промивали дистильованою водою до нейтрального значення рН. В подальшому магнітну суспензію дозували в модельні розчини в заданих концентраціях від 100 до 1000 мг/дм³ по Fe₃O₄.

Дослідження швидкості окиснення та адсорбції іонів заліза на поверхні магнітного нанокompозиту здійснювали у статичному режимі при рН 7,9 – 8,2 за кімнатної температури. У розчини об'ємом 0,25 дм³ додавали 0,025; 0,05; 0,125 та 0,25 г сорбенту і відстоювали протягом 24-х год, фіксуючи залишкові концентрації кожну годину на протязі 4-х годин.

На основі отриманих даних було розраховано ємність сорбенту A (мг/г) по іонам заліза та ефективність очищення E (%) від іонів заліза:

$$A = \frac{(C_0 - C_{рівн.}) \cdot V_{р-ну}}{m} \quad (2.9)$$

$$E = \frac{(C_0 - C_{рівн.})}{C_0} \cdot 100 \quad (2.10)$$

де C_0 та $C_{рівн.}$ – вихідна та рівноважна концентрація іонів заліза в розчині, мг/дм³; $V_{р-ну}$ – об'єм розчину, дм³; m – маса сорбенту, г.

Для визначення об'єму каталітичного завантаження на основі полімерної смоли КУ-2-8 та магнетиту необхідного для окиснення сполук заліза у воді проводили дослідження з використанням різної кількості сорбенту за одних і тих же початкових умов. Для цього в розчини об'ємом 0,25 см³ з початковими концентраціями по іонам заліза 1-30 мг/дм³ додавали по 5 або 10 см³ каталітичного сорбента, після чого відстоювали протягом 4-х годин, кожну годину визначаючи залишкові концентрації заліза. Для інтенсифікації процесу окиснення іонів заліза у водному середовищі

проводили перемішування розчинів з сорбентом за допомогою магнітної мішалки. Отримані результати були оброблені та обчислені за формулами 2.9 – 2.10.

2.3.6. Методика визначення кінетичних параметрів окиснення іонів марганцю в водному середовищі

Експериментальні дослідження процесу самовільного окиснення іонів марганцю у водному середовищі проводили аналогічно дослідженням по окисненню іонів заліза описаних у розділі 2.

Модельні розчини приготовані на водопровідній та дистильованій воді з початковими концентраціями по іонах марганцю від 1 до 20 мг/дм³ об'ємом 0,5 дм³ відстоювалися у відкритому доступі для повітря протягом 24-х годин. Залишкові концентрації заліза визначали кожну годину протягом перших 4-х годин та через добу відповідно методикам [217, 220].

Для дослідження впливу кисню на швидкість процесу окиснення іонів марганцю у водному середовищі використовували пористий аератор при інтенсивності барботажу 0,5 дм³/хв. За статичних умов розчини об'ємом 0,5 дм³ з концентраціями по іонах марганцю від 1 до 30 мг/дм³ продували повітрям протягом 6-ти годин, визначаючи залишковий вміст марганцю кожну годину барботування. За отриманими даними розраховували ефективність очищення води від іонів марганцю за формулами (2.5 – 2.7).

Порядок реакції окиснення іонів марганцю в водному середовищі в залежності від його концентрації визначали графічним метод [218]. В результаті чого були побудовані графіки залежності для 0-го порядку $C=f(t)$, для реакції 1-го порядку $\ln C=f(t)$, для реакції 2-го порядку $1/C=f(t)$ та для 3-го $1/C^2=f(t)$.

Для дослідження впливу рН середовища на швидкість окиснення іонів марганцю модельні розчини приготовані на дистильованій та водопровідній воді з концентрацією по іонам марганцю 1,1 та 1,2 мг/дм³ з доведенням рН

розчинів від 7,5 до 10,0 відстоювали протягом 6-ти годин, при цьому фіксуючи зміну концентрацій марганцю [220] кожну годину.

Для дослідження впливу окисника гіпохлориту натрію (NaClO) за статичних умов в модельні розчини приготовані на водопровідній воді з концентраціями по іонам марганцю від 1; 5; 15 та 30 мг/дм³ додавали NaClO у кількості відповідно стехіометричному рівнянню 1мг Mn²⁺ : 1,3 мг Cl⁻. Розчини відстоювали протягом 4-х годин, фіксуючи зміну концентрацій марганцю [220] кожну годину.

Для дослідження впливу та дози каталізатора на швидкість окиснення іонів марганцю у водному середовищі модельні розчини приготовані на водопровідній воді об'ємом 0,5 дм³ з концентрацією іонів марганцю від 1 до 30 мг/дм³ за статичних умов відстоювали протягом 4-х год, фіксуючи залишкові концентрації кожну годину та через добу. У розчини дозували 0,25 та 0,5 г сорбенту-каталізатора. На основі отриманих даних розраховали ємність сорбенту A (мг/г) по іонам марганцю та ефективність очищення E (%) за вищенаведеними формулами 2.8 – 2.9.

Для дослідження впливу каталітичного завантаження на окиснення сполук марганцю у воді в розчини об'ємом 0,5 дм³ з початковими концентраціями 1 – 30 мг/дм³ додавали 10 см³ каталітичного сорбента, після чого відстоювали протягом 4-х годин, кожну годину визначаючи залишкові концентрації марганцю [220]. В якості ката каталітичного завантаження використовували катіоніт КУ-2-8 модифікований магнетитом та оксидом марганцю в H⁺, Na⁺ та Ca²⁺ формах. Для інтенсифікації процесу окиснення проводили аерування розчинів з сорбентом за допомогою пористого аератора зі швидкістю насичення води киснем 0,5 дм³/хв.

2.3.7. Дослідження динаміки процесу очищення води від сполук заліза та марганцю на каталітичному фільтрі

З метою дослідження процесу очищення води від сполук заліза та марганцю було розроблено пілотну установку (рис. 2.1). На першому етапі

при фільтруванні води через каталітичне завантаження (катіоніт КУ-2-8 на поверхні якого нанесено наноплівку магнетиту) відбувається окиснення іонів двовалентного заліза та марганцю. Після чого вода проходить етап доочищення за рахунок вловлення та доокислення утвореного осаду на фільтрі, що містить сополімер стиrolу та дивініл бензолу діаметром 1–1,5 мм. Об'єм каталітичного завантаження становив 1000 см^3 , об'єм полістирольного завантаження становив 100 см^3 .

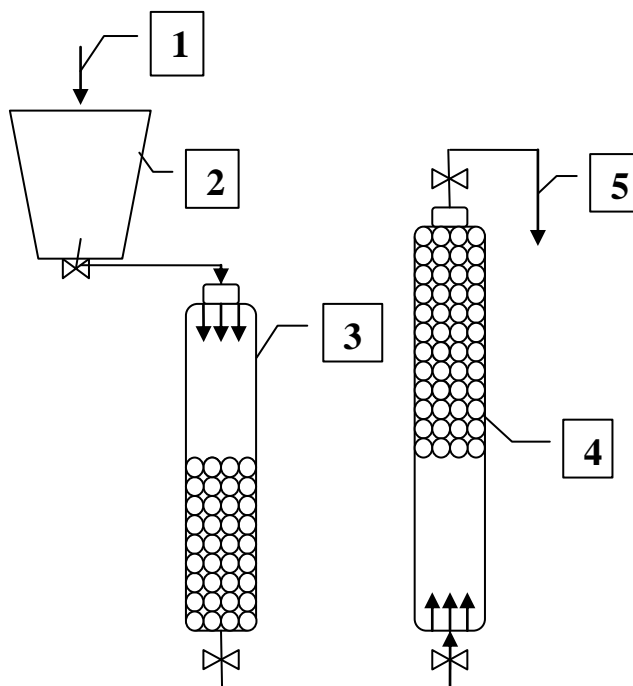


Рис. 2.1. Двостадійна схема знезалізнення води

1 – вихідна вода; 2 – резервуар подачі води; 3 – фільтр з магнітним сорбентом; 4 – фільтр із полістирольним завантаженням; 5 – очищена вода.

Процес знезалізнення та деманганзації проводився на модельних розчинах приготованих на водопровідній та артезіанській воді з початковими концентраціями по іонах заліза на рівні 10 мг/дм^3 та іонах марганцю – 5 мг/дм^3 .

В ході експерименту змінювали витрату розчину $10 - 60 \text{ см}^3/\text{хв}$ для визначення оптимальної швидкості фільтрування при якій би якість очищеної води відповідала вимогам представленим до питної води.

Проби об'ємом 0,5–1 дм³ аналізували згідно методик [219, 220] на кількісний вміст іонів заліза та марганцю, а також величину рН очищеної води [217].

В ході експерименту було змодельовано та розраховано робочі параметри фільтрувальної установки. Рівняння матеріального балансу виглядатиме таким чином:

$$V_{\phi} = \frac{\partial C(x, t)}{\partial x} + \frac{\partial \rho(x, t)}{\partial t} = 0 \quad (2.11)$$

де $C(x, t)$ – концентрація заліза, яка змінюється по висоті завантаження та часу фільтрування, мг/дм³; x – висота завантаження; ρ – щільність осаду в шарі завантаження, що змінюється по висоті та з часом, мг/дм³; t – час фільтрування, год.

Під час досліджень швидкість фільтрування змінювали внаслідок зміни витрати води, що подавалася на знезалізнення та деманганіцію, тобто:

$$V_{\phi} = f(Q), \quad V_{\phi} = Q/F \quad (2.12)$$

де Q – витрата води, м³/год; F – площа поперечного перерізу фільтру з внутрішнім діаметром $d_{\phi}=26$ мм.

Питому брудомісткість фільтру протягом фільтроциклу визначали за формулою:

$$G_{\kappa} = K_{\text{н}} V_{\phi} \sum_0^{T_{\phi, \kappa}} (C_0 - C_{\phi}) T_{\phi} / 1000, \quad \text{кг/м}^2 \quad (2.13)$$

де C_0 і C_{ϕ} – середній вміст заліза відповідно у вихідній та фільтрованій воді за інтервал часу між сусіднім вимірюванням, мг/м³; T_{ϕ} – тривалість фільтрування води, год; $K_{\text{н}}$ – перевідний коефіцієнт, що враховує співвідношення молекулярної маси гідроксиду заліза $\text{Fe}(\text{OH})_3$ до атомної маси двовалентного заліза:

$$K_{\text{н}} = \frac{M[\text{Fe}(\text{OH})_3]}{A\text{Fe}^{2+}} = \frac{107}{56} = 1,91; \quad (2.14)$$

На основі експериментальних даних, отриманих при випробуванні фільтра з каталітичним завантаженням для очищення води від сполук заліза та марганцю було проведено розрахунок швидкості формування каталітичного (хемосорбційного) шару на поверхні сорбенту. Питому швидкість формування фільтрувального шару для сорбції іонів заліза та марганцю в залежності від швидкості фільтрування води визначали за формулою:

$$V_{\text{форм.шару}} = m_{\text{зад.іон}} / t_i S_{\phi}, \text{ МГ/ХВ} \cdot \text{М}^2 \quad (2.15)$$

де $m_{\text{зад.іон}}$ – маса затриманих іонів заліза; t_i – час фільтрування; S_{ϕ} – площа фільтра .

2.4. Математична обробка експериментальних даних

Загальну абсолютну та випадкову похибки вимірювань розраховували за схемою, приведеною в роботі [215].

Для визначення випадкової похибки визначали середнє арифметичне значення вимірювань та середнє квадратичне відхилення вимірювання.

Обчислення середнього арифметичного вимірювання величини проводили за формулою:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (2.16)$$

Середнє квадратичне відхилення від істинного або середнього значення розраховували як:

$$S_n = \frac{\sum_{i=1}^n (\bar{x} - x_i)^2}{n} \quad (2.17)$$

Для кінцевої вибірки випадкова похибка визначалась за формулою:

$$g(x_i) = \sqrt{\frac{1}{n(n-1)} \sum_{i=1}^n (\bar{x} - x_i)^2} \quad (2.18)$$

При малому числі спостережень ($n < 20$) використовували поправочні коефіцієнти, отримані на основі розподілу Стюдента. Таким чином, випадкова похибка розраховувалась як:

$$g(x_i) = \xi \sqrt{\frac{1}{n(n-1)} \sum_{i=1}^n (\bar{x} - x_i)^2} \quad (2.19)$$

де ξ – коефіцієнт Стюдента, який враховує довірчу ймовірність (P) і кількість вимірювань n , табличне значення.

При проведенні розрахунків задавались значенням $P = 0,95$.

Невизначена помилка виникає внаслідок неідеальної точності приладів ($\delta_{пр}$), інструментів і датчиків ($\delta_{дат}$), а також при округленні констант і довідкових даних ($\delta_{окр}$), тому дослідно-інструментальну похибку визначали за формулою:

$$\delta_{ух} = \sqrt{\delta_{дат.}^2 + \delta_{пр.}^2 + \delta_{окр.}^2} \quad (2.20)$$

Загальна абсолютна похибка експерименту визначалась з урахуванням вимірювань випадкової та інструментальної похибки:

$$\delta(x) = \sqrt{g^2(x_i) + \delta^2(ух)} \quad (2.21)$$

Відносну похибку визначали як:

$$\varepsilon_x = \frac{\delta(x)}{\bar{x}} \cdot 100\% \quad (2.22)$$

Апроксимація експериментальних даних лінійними залежностями забезпечувалась за допомогою застосування методу найменших квадратів в програмному середовищі Microsoft Excel. Розраховувалась статистика для ряду із застосуванням методу найменших квадратів для того щоб обчислити пряму лінію, яка найкращим чином апроксимує дані.

Рівняння для прямої має наступний вигляд:

$$y = ax + b \text{ або}$$

$$y = a_1x^1 + a_2x^2 + \dots + b \text{ (у випадку декількох діапазонів значень } x),$$

де залежне значення y – функція незалежного значення x , значення a – коефіцієнти, які відповідають кожній незалежній змінній x , b – постійна.

R_2 – коефіцієнт детермінованості. Порівнюються фактичні значення y і значення, отримані з рівняння прямої; за результатами порівняння обчислюється коефіцієнт детермінованості, нормований від 0 до 1. якщо він дорівнює 1, то має місце повна кореляція з моделлю. Тобто не має різниці між фактичним та оціночним значеннями y . в протилежному випадку, якщо коефіцієнт детермінованості дорівнює 0, то рівняння регресії нечітке для прогнозування значень y .

Результати, отримані методом варіаційної статистики при обробці отриманих даних, представлені в додатку А.

Результати математичної обробки експериментальних кривих представлені в додатку Б.

Висновки до розділу 2

В розділі представлені фізико-хімічні характеристики матеріалів та загрузок, наведені кількісні характеристики водних середовищ, що були використані в процесі дослідження. Також описана методологія проведення експерименту та вказані методи визначення основних кількісних та якісних параметрів дослідження. Приведено перелік обладнання, що використовувалось під час проведення дослідів. Описано формули по яким проводились розрахунки, а також представлено методи математичної обробки експериментальних даних.

РОЗДІЛ ІІІ

ПІДВИЩЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ПРОЦЕСІВ ЗНЕЗАЛІЗНЕННЯ ВОДИ

3.1. Дослідження процесів окиснення сполук заліза (ІІ) у водному середовищі

Швидкість, з якою відбувається окиснення іонів заліза (Fe^{2+}), залежить в основному від значень рН середовища, кількості заліза та розчиненого кисню [221]. Процес окиснення за $\text{pH} \geq 5$ може бути представлений відповідно реакції:



Кінетичне рівняння даної реакції, запропоноване Штамом і Леї за вихідних умов, представлена у вигляді:

$$d[\text{Fe}(\text{II})]/dt = -k [\text{Fe}^{2+}][\text{O}_2][\text{OH}^-]^2 \quad (3.2)$$

де k – константа швидкості процесу.

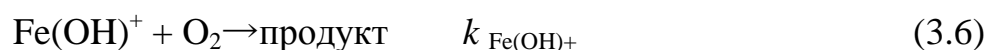
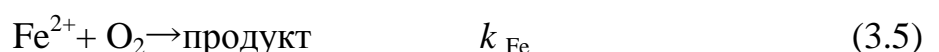
Пізніше Лоусон [222] виявив, що в діапазоні $\text{pH} \leq 2$ швидкість перебігу реакції не залежать від рН та буде описуватись рівнянням:

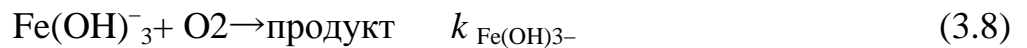
$$d[\text{Fe}(\text{II})]/dt = -k[\text{O}_2][\text{Fe}(\text{II})] \quad (3.3)$$

Згідно [223] іони $\text{Fe}(\text{III})$ також відіграють важливу роль у процесі окиснення, що показано в рівнянні нижче:

$$d[\text{Fe}(\text{II})]/dt = -(k_0 + k_1[\text{Fe}(\text{III})])[\text{Fe}(\text{II})] \quad (3.4)$$

Таким чином, реакцію окиснення заліза(ІІ) з киснем можна розглядати такою, що складається з декількох паралельних реакцій, які включають перетворення різних видів іонів заліза, при цьому швидкість окремих реакцій буде різною:





В такому випадку загальна константа швидкості k буде сумою окремих швидкостей та їх молярних часток a_i :

$$k = \alpha \text{Fe}^{2+} k_{\text{Fe}^{2+}} + \alpha \text{Fe(OH)}^+ k_{\text{Fe(OH)}^+} + \alpha \text{Fe(OH)}_2 k_{\text{Fe(OH)}_2} + \alpha \text{Fe(OH)}_3^- k_{\text{Fe(OH)}_3^-} \quad (3.9)$$

Окисно-відновне перетворення заліза в навколишньому середовищі відіграє важливу роль у ряді біогеохімічних процесів, каталізі природних реакцій окислення води, а також обмеження заліза в природних водах. Все частіше сполуки заліза використовують як каталізатори для окислення важких металів та їх вилучення з води. Важливим є розуміння проходження реакції, пов'язаної з відновленням Fe(III) і окисненням Fe(II).

Для вивчення кінетики процесу окиснення двохвалентного заліза проводили дослідження на модельних розчинах приготовлених на артезіанській воді з концентраціями заліза(II) від 2-30 мг/дм³ та початковими значеннями рН розчинів 7,2-7,8. Артезіанська вода мала наступні характеристики: рН = 7,9-8,25; жорсткість = 4,5-5,35 мг-екв/дм³; лужність = 4,45-5,3 мг-екв/дм³; [Cl⁻] = 25-31 мг-екв/дм³; [SO₄²⁻] = 27-35 мг-екв/дм³. Дані розчини відстоювали на протязі 24-х годин, заміри проводили кожну годину протягом перших 6-ти годин та через добу. В процесі експерименту фіксувалися початкові та кінцеві концентрації заліза, а також рН розчинів.

Експериментально було встановлено, що при початкових концентраціях заліза(II) більше 15 мг/дм³ протягом першої години ступінь окислення заліза сягав 14 %, а через 6 годин відстоювання – більше 70 %, далі процес окислення протікає повільно, і лише через добу залишкові концентрації заліза становили 5-0,5 мг/дм³ (рис.3.1). При початкових концентраціях заліза(II) менше 10 мг/дм³ процес самовільного окислення протікав дещо інакше. Після першої години відстоювання ступінь окислення заліза був більше 60 %, через 6 годин залишкові концентрації заліза були на рівні 0,8-0,3 мг/дм³, а через добу – 0,15 мг/дм³.

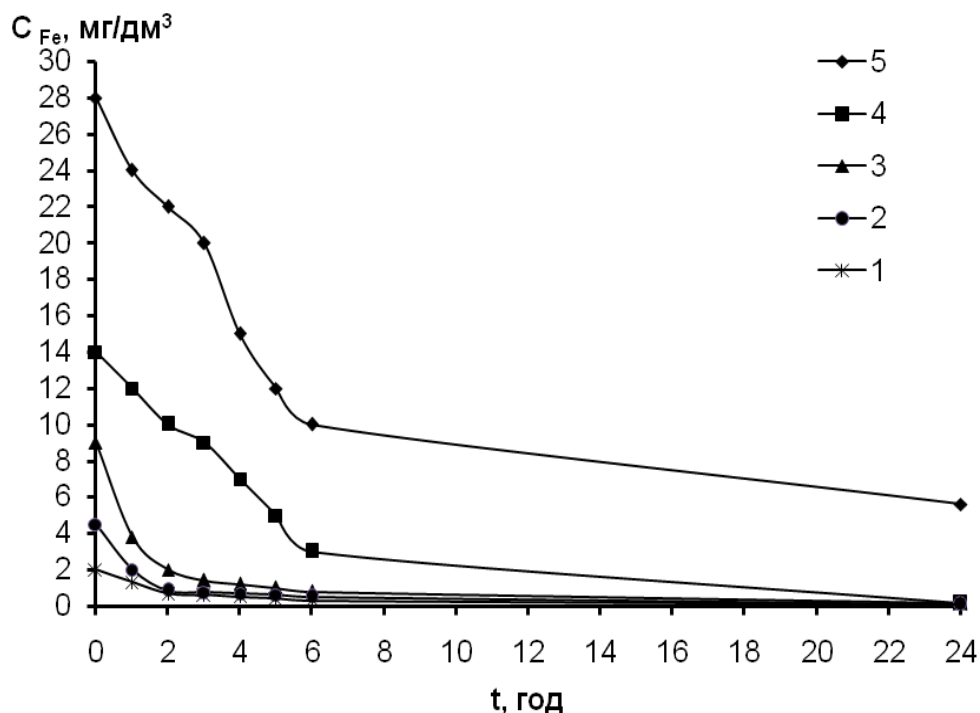
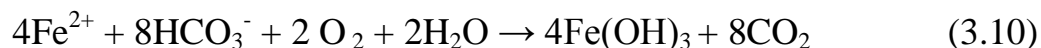


Рис.3.1. Зміна концентрації іонів заліза у артезіанській воді в залежності від часу відстоювання при початкових концентраціях заліза, мг/дм³: 2,0 (1); 4,5 (2); 9,0 (3); 14,0 (4); 28,0 (5);

Таку залежність можна пояснити тим, що окислення іонів заліза проходить з пониженням рН середовища, яке обумовлене з одного боку постійним зниженням концентрації іонів ОН⁻ за рахунок гідролізу іонів Fe³⁺, а з іншого боку виділенням та частковим розчиненням вуглекислоти. Пониження рН середовища відбувається протягом деякого часу, після чого окислення іонів заліза(II) починає уповільнюватися. Сумарно процес окислення двохвалентного та гідроліз трьохвалентного заліза у воді в присутності гідрокарбонат іонів можна представити в такому виді:



Якщо враховувати реакції (3.1) та (3.10), то можна сказати про те, що рН середовища відіграє значну роль в окисненні заліза. Не дивлячись на те, що при розчиненні у воді сульфату заліза при доведенні його концентрації рН знижується лише до 7,2 та протягом доби підвищується до 7,4, цього достатньо для суттєвого сповільнення процесу окислення заліза. При початковій концентрації заліза 28 мг/дм³ за добу його концентрація

знизилась лише до 5,6 мг/дм³, при цьому за перші 4 години вона знизилась до 15 мг/дм³. При відстоюванні розчину з початковою концентрацією 14 мг/дм³ реакція середовища якого була в межах 7,3-8,05 за добу окислилось майже все розчинене залізо. Очевидно, що при менших концентраціях заліза підкислення води відбувалося в меншій мірі, що сприяло підвищенню швидкості його окислення.

Для вивчення впливу рН середовища на швидкість окислення заліза розчини заліза(II) готували на артезіанській воді з концентрацією 30 мг/дм³, після чого доводили рН середовища від 7,20 до 9,00 (рис.3.2.).

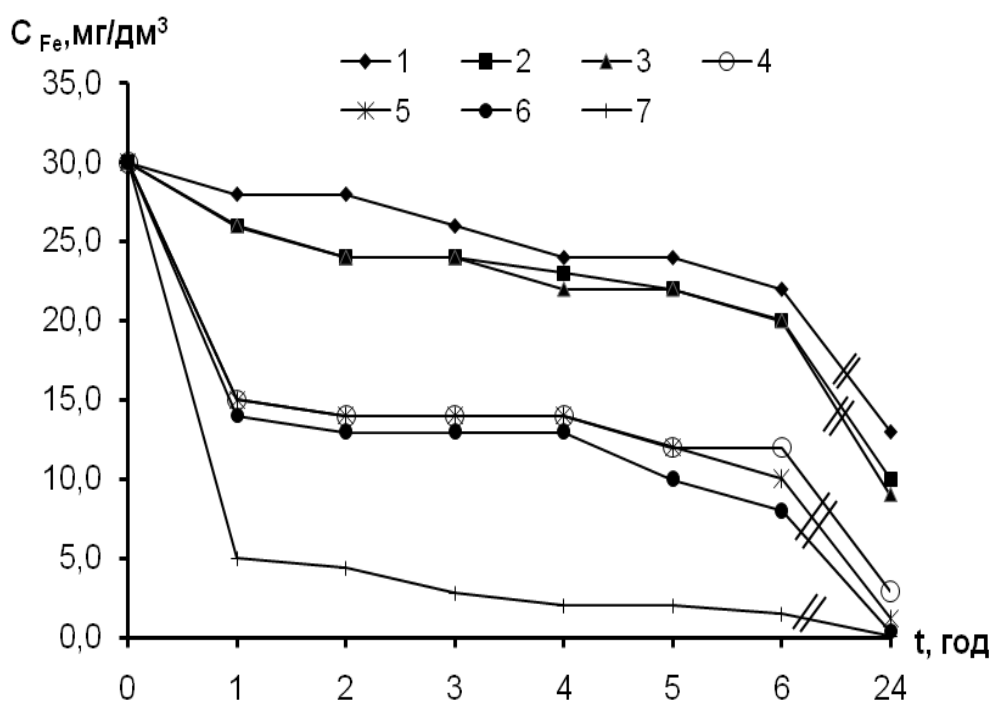


Рис. 3.2. Зміна концентрації заліза ($C_{Fe^{2+}} = 30$ мг/дм³) у артезіанській воді від часу відстоювання при доведенні рН після розчинення сульфату заліза(II) до: 7,2(1); 7,3(2); 7,4(3); 7,5(4); 8,0(5); 8,5(6); 9,0(7);

Як видно з рисунку при рН<7,5 окислення заліза відбувалося дуже повільно. За перші 4 години ступінь вилучення заліза не перевищував 27 %, а за добу сягав лише 57-70 % при залишкових концентраціях заліза 9-13 мг/дм³. При рН=7,4 за перші 4 години ступінь вилучення заліза сягав 53 %, а за добу – 90 %. При рН=7,5 за добу концентрація заліза знизилась до

1,2 мг/дм³ (ступінь вилучення 96 %), а при рН 8 та 9 концентрація заліза знизилась відповідно до 0,4 та 0,1 мг/дм³ (ступінь вилучення 98,7 та 99,7 %). Тому, можна сказати, що швидкість окислення заліза залежить як від його концентрації у воді, так і від жорсткості та лужності води, які забезпечують певний рівень рН середовища.

Для визначення кінетичної моделі окислення заліза в артезіанській воді в залежності від його концентрації були побудовані інтегральні кінетичні криві 1,2 та 3-го порядку (рис.3.3.). Кінетичні криві нульового порядку є власне кривими представленими на рис.3.1.

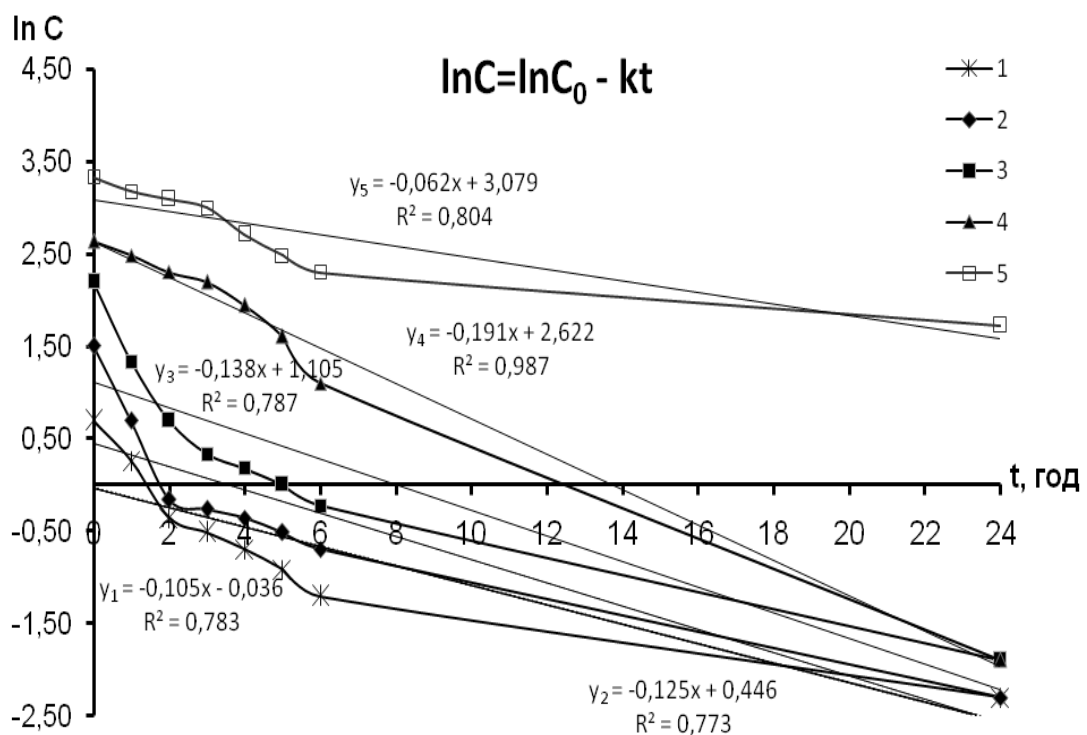


Рис. 3.3. Інтегральні кінетичні криві окислення заліза в артезіанській воді, що описуються рівняннями першого порядку при початкових концентраціях заліза, мг/дм³: 2,0 (1); 4,5 (2); 9,0 (3); 14,0 (4); 28,0 (5);

Криві на рис.3.1 не носять лінійного характеру, тому очевидно лімітуючою реакцією окислення заліза не є реакція нульового порядку. Якщо судити по рис. 3.3, то інтегральні криві 1-го порядку близькі до прямих лише при концентраціях 14 та 28 мг/дм³.

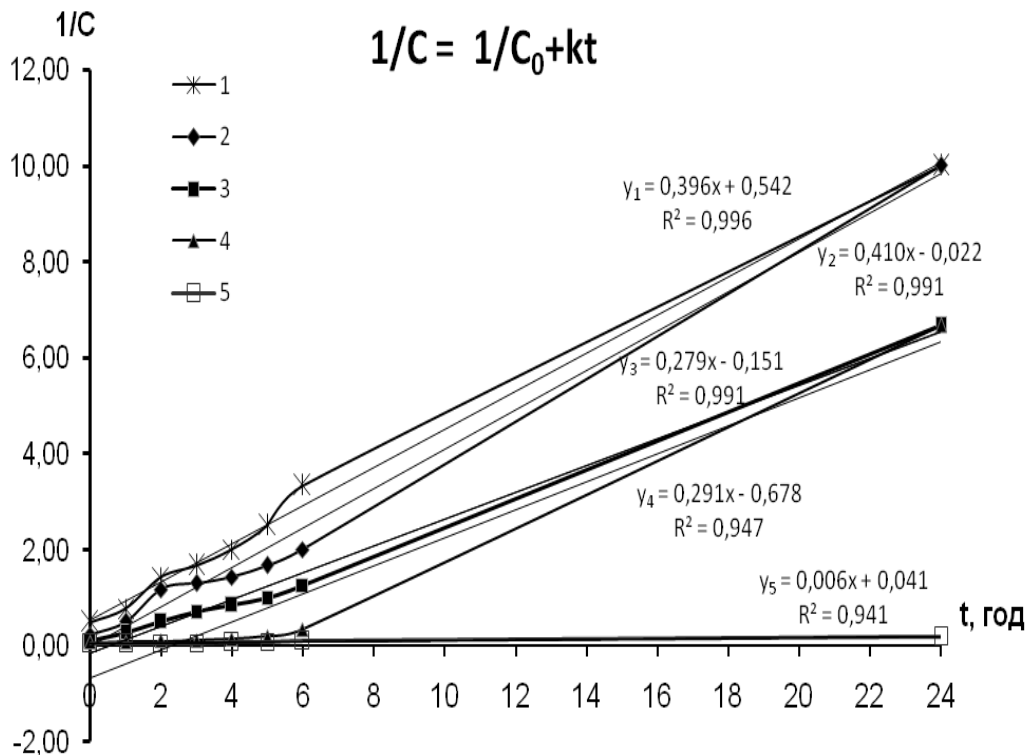


Рис. 3.4. Інтегральні кінетичні криві окислення заліза в артезіанській воді, що описуються рівняннями другого порядку при початкових концентраціях заліза, мг/дм³: 2,0 (1); 4,5 (2); 9,0 (3); 14,0 (4); 28,0 (5);

Оцінюючи отримані криві на основі ліній регресії, що максимально наближені до прямої, за їхніми величинами достовірності апроксимації (R^2) можемо говорити про те, що реакція окиснення заліза в артезіанській воді описується інтегральними кривими другого порядку.

Після побудови кінетичних залежностей в координатах $1/C^2 - t$, які відповідають інтегральним кривим 3-го порядку, було виявлено, що вони також добре описують процес окиснення іонів заліза в артезіанській воді. З рис. 3.5. та розрахованих величин достовірності апроксимації $R^2 = 0,971$; $0,933$ та $0,987$ видно, що лінії тренду відповідних кривих максимально наближені до прямих описаних лінійними рівняннями.

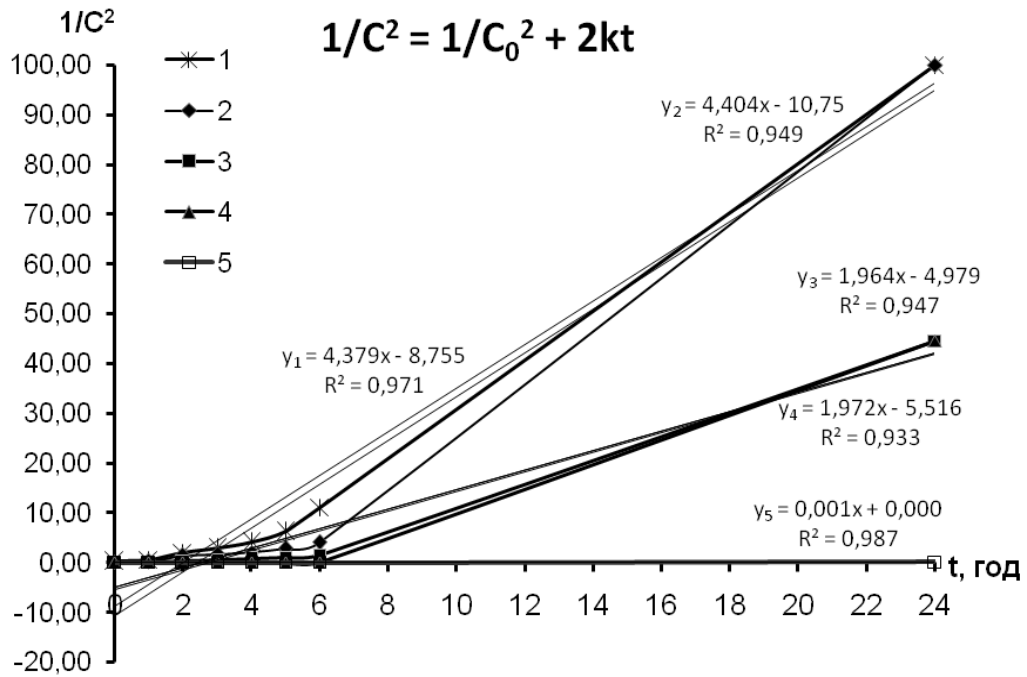


Рис. 3.5. Інтегральні кінетичні криві окислення заліза в артезіанській воді, що описуються рівняннями третього порядку при початкових концентраціях заліза, мг/дм³: 2,0 (1); 4,5 (2); 9,0 (3); 14,0 (4); 28,0 (5);

Використовуючи метод підстановки [218] також було розраховано константи швидкості рівняння окислення представлені в таблиці 3.1.

Таблиця 3.1

Константи швидкості процесу окислення заліза в артезіанській воді розраховані за рівняннями для реакцій 0, 1, 2 та 3-го порядків

C _{Fe2+} мг/дм ³	К	t, год				
		1	2	3	4	24
28	K ₀ , мг·дм ⁻³ ·год ⁻¹	4,00	3,00	2,667	3,250	0,933
	K ₁ , год ⁻¹	0,154	0,121	0,112	0,156	0,067
	K ₂ , дм ³ ·мг ⁻¹ ·год ⁻¹	0,0060	0,0049	0,0048	0,0077	0,0060
	K ₃ , мг ⁻² ·дм ⁶ ·год ⁻¹	0,0002	0,0002	0,0002	0,0004	0,0006
14	K ₀ , мг·дм ⁻³ ·год ⁻¹	2,000	2,000	1,667	1,750	0,577
	K ₁ , год ⁻¹	0,154	0,168	0,147	0,173	0,189
	K ₂ , дм ³ ·мг ⁻¹ ·год ⁻¹	0,0119	0,0143	0,0132	0,0179	0,2748
	K ₃ , мг ⁻² ·дм ⁶ ·год ⁻¹	0,0009	0,0012	0,0012	0,0019	0,9258
9	K ₀ , мг·дм ⁻³ ·год ⁻¹	5,200	3,500	2,533	1,950	0,369
	K ₁ , год ⁻¹	0,862	0,752	0,620	0,503	0,171
	K ₂ , дм ³ ·мг ⁻¹ ·год ⁻¹	0,152	0,194	0,201	0,180	0,273
	K ₃ , мг ⁻² ·дм ⁶ ·год ⁻¹	0,028	0,059	0,083	0,085	0,926

C _{Fe2+} мг/дм ³	К	t, год				
		1	2	3	4	24
4,5	K ₀ , мг·дм ⁻³ ·год ⁻¹	2,500	1,825	1,243	0,950	0,183
	K ₁ , год ⁻¹	0,811	0,833	0,588	0,465	0,159
	K ₂ , дм ³ ·мг ⁻¹ ·год ⁻¹	0,278	0,477	0,359	0,302	0,407
	K ₃ , мг ⁻² ·дм ⁶ ·год ⁻¹	0,100	0,334	0,273	0,249	2,082
2	K ₀ , мг·дм ⁻³ ·год ⁻¹	0,700	0,650	0,467	0,375	0,079
	K ₁ , год ⁻¹	0,431	0,525	0,401	0,347	0,125
	K ₂ , дм ³ ·мг ⁻¹ ·год ⁻¹	0,269	0,464	0,389	0,375	0,396
	K ₃ , мг ⁻² ·дм ⁶ ·год ⁻¹	0,171	0,448	0,421	0,469	2,078

Враховуючи значення констант швидкості реакції можна сказати, що за концентрації заліза 14 мг/дм³ процес окислення найкраще описується рівнянням 1-го порядку. При всіх інших концентраціях заліза процес окислення найкраще описується рівнянням 2-го порядку. Очевидно, що на процес окислення в даному випадку впливає як процес переходу гідрокарбонатів в вуглекислоту, так і дифузія кисню у воді. Якщо припустити, що на початковій стадії окислення заліза при його концентрації 28 мг/дм³ (≈ 1 мг-екв/дм³) концентрація кисню також рівна 1мг-екв/дм³, то швидкість окислення буда залежати як від концентрації кисню так і заліза. В цьому випадку реакція буде описуватися рівнянням 2-го порядку. За інших концентрацій заліза цілком можливо порядок реакції визначається лімітуючою стадією (7), яка також описується кінетичним рівнянням 2-го порядку.

Слід відмітити, що достатньо висока швидкість окислення заліза в артезіанській воді обумовлена її гідрокарбонатною лужністю, що забезпечує високий рівень рН середовища при використаних концентраціях сульфату заліза. При розчиненні сульфату заліза(II) в дистильованій воді рН середовища знижується в залежності від концентрації Fe²⁺ в межах 6,5-6,0 мг/дм³ (рис.3.6). Підкислення розчину відбувається за рахунок гідролізу заліза.

Як видно з рис. 3.6, за даних умов, окислення заліза відбувається досить повільно і навіть за початкової концентрації заліза 1 мг/дм^3 не відмічено значного зниження концентрації заліза. При цьому, якщо судити по рис. 3.6 при концентраціях заліза $1\text{--}10 \text{ мг/дм}^3$ (криві 1–3) процес описується кінетичним рівнянням 1-го порядку.

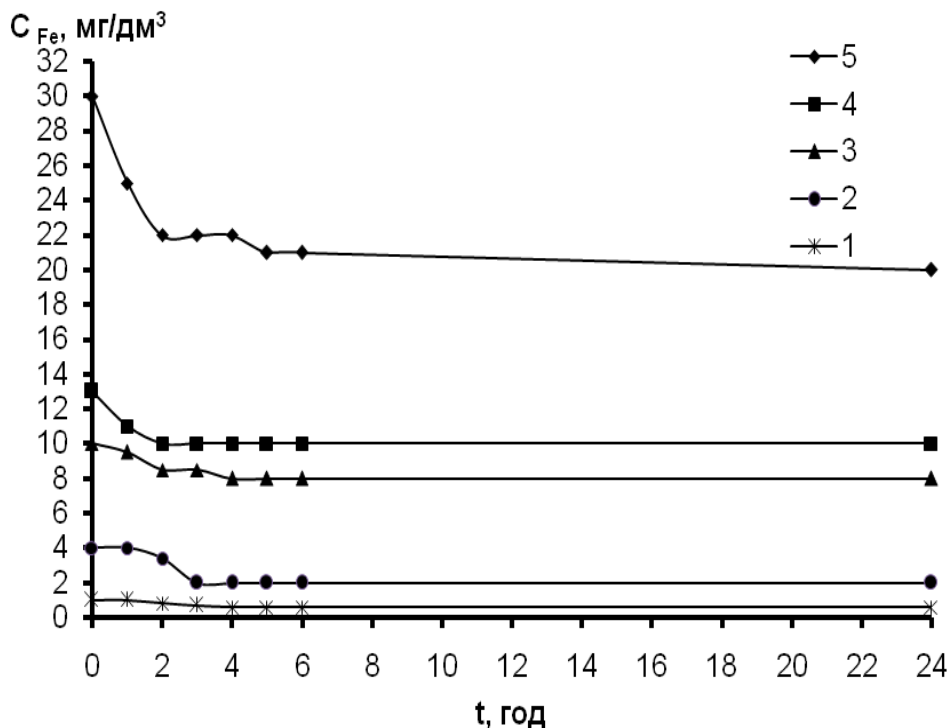


Рис. 3.6. Зміна концентрації іонів заліза в розчині приготуваному на дистильованій воді в залежності від часу відстоювання при початкових концентраціях заліза, мг/дм^3 : 1,0 (1); 4,0 (2); 10,0 (3); 13,0 (4); 30,0 (5);

На рис. 3.7 при концентраціях заліза $10\text{--}30 \text{ мг/дм}^3$ (криві 3-5) отримані криві на основі ліній регресії, максимально наближені до прямих з величинами достовірності апроксимації $R^2 = 0,939$; $0,943$ та $0,937$, що відповідає рівнянню 1-го порядку.

В цілому швидкість окислення заліза залежить в основному від концентрації заліза при стабільній концентрації кисню. Ймовірно, за низької швидкості окислення заліза при невисоких його концентраціях швидкість дифузії кисню достатня, щоб підтримувати його концентрацію в розчині на рівні його розчинності у воді за даної температури.

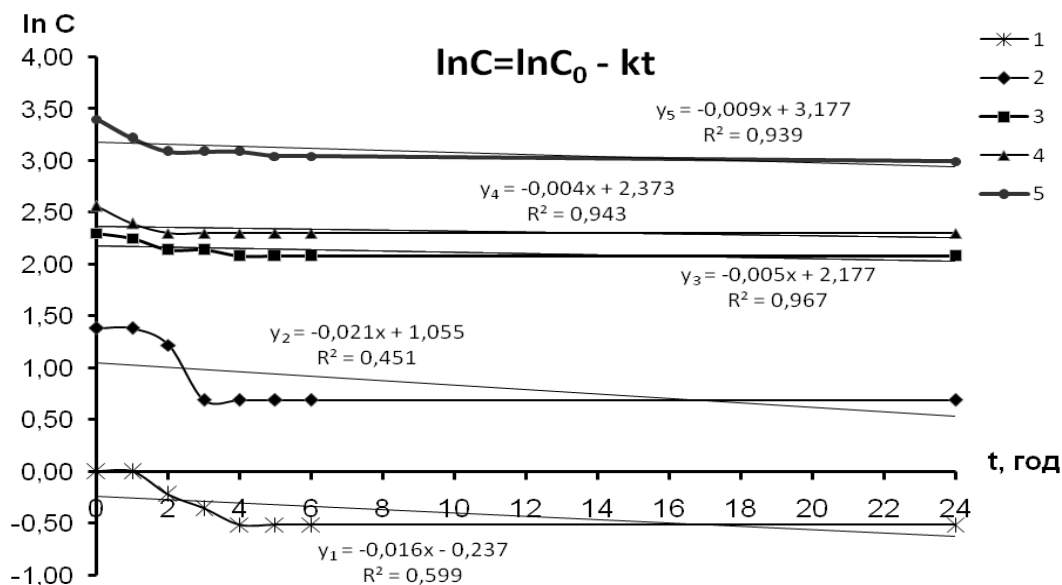


Рис. 3.7. Інтегральні кінетичні криві окислення заліза в дистильованій воді, що описуються рівняннями першого порядку при початкових концентраціях заліза, мг/дм³: 1,0 (1); 4,0 (2); 10,0 (3); 13,0 (4); 30,0 (5);

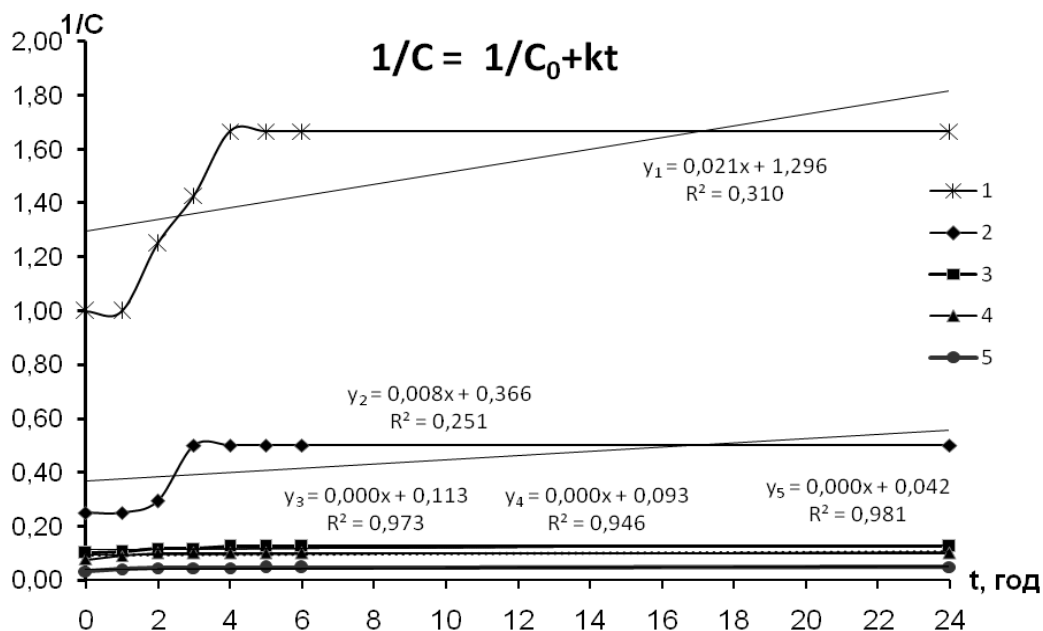


Рис. 3.8. Інтегральні кінетичні криві окислення заліза в дистильованій воді, що описуються рівняннями другого порядку при початкових концентраціях заліза, мг/дм³: 1,0 (1); 4,0 (2); 10,0 (3); 13,0 (4); 30,0 (5);

Виходячи з рис. 3.8 при вищих концентраціях заліза процес його окислення описується рівнянням 2-го порядку, що свідчить про те, що

швидкість процесу визначається як концентрацією заліза так і концентрацією кисню.

Частково дані залежності підтверджуються і розрахованими значеннями констант швидкості (табл.3.2)

Таблиця 3.2

Константи швидкості процесу окислення заліза в дистильованій воді розраховані за рівняннями для реакцій 0, 1, 2 та 3-го порядків

C _{Fe2+} мг/дм ³	К	t, год				
		1	2	3	4	24
30	K ₀ , мг·дм ⁻³ ·год ⁻¹	5,000	4,000	2,667	2,000	0,417
	K ₁ , год ⁻¹	0,182	0,155	0,103	0,078	0,017
	K ₂ , дм ³ ·мг ⁻¹ ·год ⁻¹	0,667·10 ⁻²	0,606·10 ⁻²	0,404·10 ⁻²	0,30·10 ⁻²	0,07·10 ⁻²
	K ₃ , мг ⁻² ·дм ⁶ ·год ⁻¹	0,024·10 ⁻²	0,024·10 ⁻²	0,016·10 ⁻²	0,012·10 ⁻²	0,003·10 ⁻²
13	K ₀ , мг·дм ⁻³ ·год ⁻¹	2,000	1,500	1,000	0,750	0,125
	K ₁ , год ⁻¹	0,167	0,131	0,087	0,066	0,011
	K ₂ , дм ³ ·мг ⁻¹ ·год ⁻¹	1,399·10 ⁻²	1,154·10 ⁻²	0,769·10 ⁻²	0,57·10 ⁻²	0,096·10 ⁻²
	K ₃ , мг ⁻² ·дм ⁶ ·год ⁻¹	0,117·10 ⁻²	0,102·10 ⁻²	0,068·10 ⁻²	0,05·10 ⁻²	0,009·10 ⁻²
10	K ₀ , мг·дм ⁻³ ·год ⁻¹	0,500	0,750	0,500	0,500	0,083
	K ₁ , год ⁻¹	0,051	0,081	0,054	0,056	0,009
	K ₂ , дм ³ ·мг ⁻¹ ·год ⁻¹	0,526·10 ⁻²	0,882·10 ⁻²	0,588·10 ⁻²	0,625·10 ⁻²	0,104·10 ⁻²
	K ₃ , мг ⁻² ·дм ⁶ ·год ⁻¹	0,054·10 ⁻²	0,096·10 ⁻²	0,064·10 ⁻²	0,070·10 ⁻²	0,012·10 ⁻²
4	K ₀ , мг·дм ⁻³ ·год ⁻¹	0,000	0,300	0,667	0,500	0,083
	K ₁ , год ⁻¹	0,000	0,081	0,231	0,173	0,029
	K ₂ , дм ³ ·мг ⁻¹ ·год ⁻¹	0,000	0,022	0,083	0,063	0,010
	K ₃ , мг ⁻² ·дм ⁶ ·год ⁻¹	0,000	0,006	0,031	0,023	0,004
1	K ₀ , мг·дм ⁻³ ·год ⁻¹	0,000	0,100	0,100	0,100	0,017
	K ₁ , год ⁻¹	0,000	0,112	0,119	0,128	0,021
	K ₂ , дм ³ ·мг ⁻¹ ·год ⁻¹	0,000	0,125	0,143	0,167	0,028
	K ₃ , мг ⁻² ·дм ⁶ ·год ⁻¹	0,000	0,141	0,173	0,222	0,037

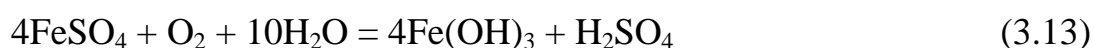
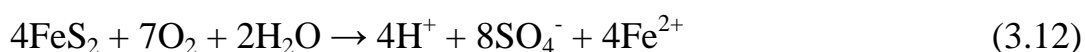
Із приведених вище результатів видно, що швидкість окислення заліза(II) у воді насамперед залежить від реакції середовища за концентрацій заліза в межах 1-30 мг/дм³ при контакті води з атмосферним повітрям.

В більшості випадків швидкість процесу окислення за даних умов описується рівняннями 2-го порядку. Хоча отримати чіткі однозначні результати по визначенню порядку реакції не вдалося, тому що процес самовільного окислення заліза у воді проходить стадійно і ряд реакцій можуть протікати як послідовно, так і паралельно. Процес окислення

проходить із зниженням концентрації заліза, тоді як концентрація кисню залежить від швидкості його дифузії у воді. Крім того на останніх стадіях окислення заліза концентрація кисню може досягати рівня його розчинності у воді. Саме тому у ряді випадків процес окислення описується рівняннями 1-го порядку, що цілком може бути обумовлено постійною концентрацією кисню.

3.2. Дослідження впливу продуктів гідролізу заліза на перебіг процесу його окиснення у водному середовищі

Залізо в підземних водах може перебувати у формі бікарбонату двоцвального заліза, хлориду, сульфату та сульфіду заліза, а також у вигляді органічних і неорганічних сполук (колоїдів і суспензій). В процесі водопідготовки відбувається окиснення сполук заліза за рахунок вільного кисню або додаткового аерування води, внаслідок чого утворюються нерозчинні зважені форми з поступовим осадженням і зменшенням загальної концентрації металу у воді [62, 63].



Таким чином можна говорити про те, що всі іони Fe^{2+} які знаходяться в різних станах приймають участь в реакції з киснем, яка є сумою незалежних, одночасно протікаючих реакцій окиснення іонів заліза.

При цьому одночасно будуть присутні проміжні сполуки такі як $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ та $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ та малорозчинний у воді $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Утворення гідроксиду заліза(III) залежить від багатьох параметрів, таких як температура, рН середовища, концентрації іонів заліза та окиснювача, а також присутності інших сполук [58, 59].

Відомо, що проміжні сполуки гідролізу заліза можуть виступати у вигляді каталізатору реакції окиснення заліза у воді [60, 68]. Також оксиди

та гідроксиди заліза використовують як сорбенти для видалення важких металів, таких як Cu, Cd, Pb, Ni, Zn. Однак у цьому випадку виникають труднощі пов'язані з їх відділенням від водної фази. Авторами [224, 225] було запропоновано механізм формування колоїдних сполук заліза в водному середовищі, на основі послідовного протікання стадій утворення кремнійорганічних комплексів та окиснення заліза з утворенням гідроксиду. Стійкість колоїдних сполук заліза(III) була обумовлена присутністю іонів кремнію та гумінових сполук, що можуть міститися в підземних водах. В роботі [226] розглядаються можливості видалення залізо-органічних комплексів в процесі підготовки питної води з використанням коагулянту. В результаті було показано, що найбільше впливає на видалення залізо-органічних комплексів рН середовища. При зниженні рН нижче 6,5 умови видалення заліза стають несприятливими. При збільшенні співвідношення органічних речовин та загального заліза у воді ефективність окиснення Fe(II) до Fe(III) зменшується. При вивченні процесів осадження та окиснення сполук заліза(II) в карбонат-бікарбонатних розчинах було визначено механізм утворення комплексних сполук заліза, що відрізнявся від теоретичних представлень [227]. Під час дослідження окиснення Fe(II) молекулярним киснем у хлорид-бікарбонатних розчинах була розроблена кінетична модель процесу [228]. Виходячи з розрахованих констант швидкості проходження реакції, було описано механізм утворення окиснених сполук заліза в залежності від концентрацій присутніх хлорид та бікарбонат іонів.

При дослідженні самовільного окиснення сполук заліза у воді киснем повітря було помічено вплив продуктів гідролізу утворених в результаті реакції на процес знезалізнення води. Для ретельного вивчення ефекту впливу утвореного осаду в процесі гідролізу заліза(II) у водному середовищі на його окиснення експериментальні дослідження проводилися на модельних розчинах приготованих на артезіанській воді з концентраціями заліза(II) від 2 до 30 мг/дм³ та початковими значеннями рН розчинів 7,2–7,8. Дані розчини

відстоювали на протязі 24-х годин, заміри проводили кожну годину протягом перших 4-х годин та через добу. В процесі експерименту фіксувалися початкові та кінцеві концентрації заліза, а також рН розчинів.

При початкових концентраціях заліза(II) більше 15 мг/дм³ протягом першої години ступінь окиснення заліза сягав 14 %, а через 4 години відстоювання – близько 50 %. Через добу залишкові концентрації заліза знизились до 0,5 мг/дм³ (рис.3.9). За початкових концентрацій заліза(II) менше 10 мг/дм³ процес самовільного окиснення протікав дещо інакше. Після першої години відстоювання ступінь окиснення заліза був більше 60 %, через 4 години в середньому 80 %, при цьому залишкові концентрації заліза становили на рівні 0,8-0,3 мг/дм³, а через добу – 0,15 мг/дм³.

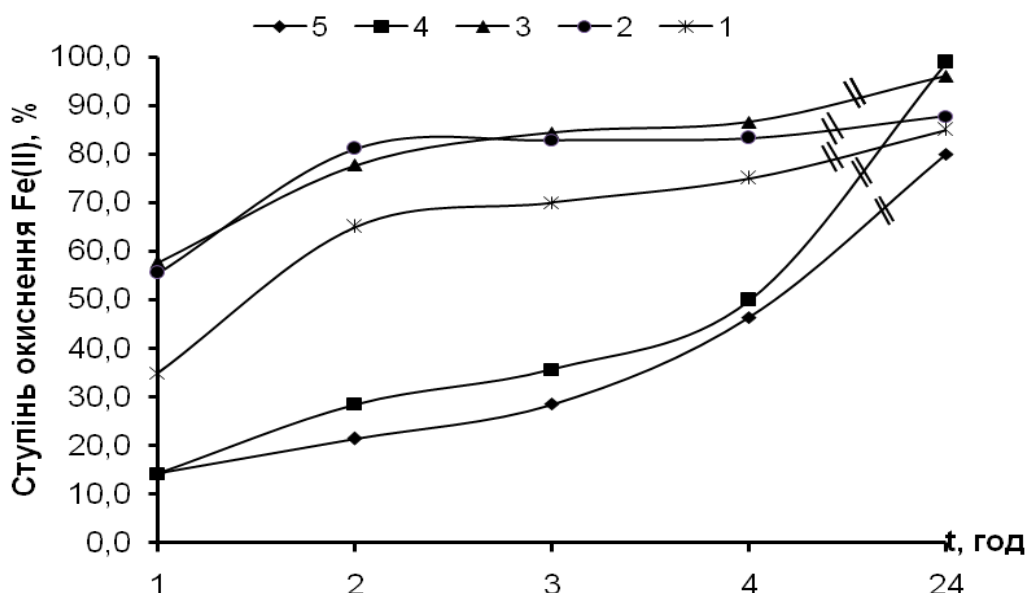
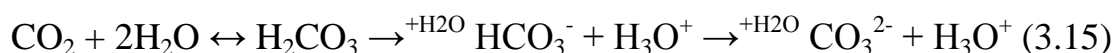
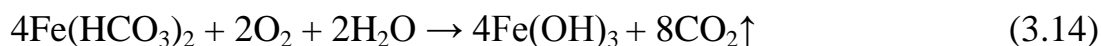


Рис.3.9. Залежність ступеню окиснення іонів заліза в залежності від часу відстоювання при початкових концентраціях, мг/дм³: 2,0(1); 4,5(2); 9,0(3); 14,0(4); 28,0(5);

Таким чином було встановлено що, в природній воді швидкість окиснення іонів двохвалентного заліза киснем повітря залежить від його початкової концентрації та часу контакту. З підвищенням початкових концентрацій заліза у воді окислення іонів заліза проходить із значним пониженням рН середовища, яке обумовлене постійним зниженням

концентрації іонів OH^- за рахунок гідролізу іонів Fe^{3+} , а з іншого боку виділенням та частковим розчиненням вуглекислоти:



Пониження рН середовища відбувається протягом деякого часу, після чого окиснення іонів заліза(II) починає уповільнюватися. На ряду з цим в розчині присутні утворені продукти гідролізу у вигляді осаду. Вони представлені рядом проміжних сполук $\text{Fe}(\text{OH})^+$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}(\text{OH})_3^-$ та $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Дані сполуки можуть слугувати центрами автокаталітичного окиснення іонів заліза та сорбції на них. Так як в літературних джерелах відсутні достовірні дані стосовно впливу утвореного осаду на швидкість перебігу реакції окиснення феруму(II) до феруму(III) було проведено дослідження ефективності вилучення сполук феруму на попередньо утвореному осаді в процесі окиснення.

В цьому випадку спостерігалось пришвидшення реакції окиснення іонів Fe^{2+} до Fe^{3+} киснем повітря. Протягом першої години ступінь вилучення заліза сягав більше 75 %, а через 4 години відстоювання – більше 96 %. Також було проведено повторне окиснення нової порції розчину після декантування попереднього розчину. Отримані результати підтверджують попередньо одержані дані (рис.3.10).

При повторному додаванні нової порції розчину вдалося досягти ступеню окиснення іонів заліза більше 90 % протягом першої години відстоювання, при цьому залишкові концентрації заліза були на рівні 0,4-0,25 мг/дм³. Через 4 години ступінь окиснення сягав більше 95 %, що відповідає залишковій концентрації 0,2-0,1 мг/дм³ (рис.3.11). Відповідно нормативних документів допустимий вміст заліза в питній воді не повинен перевищувати 0,2 мг/дм³.

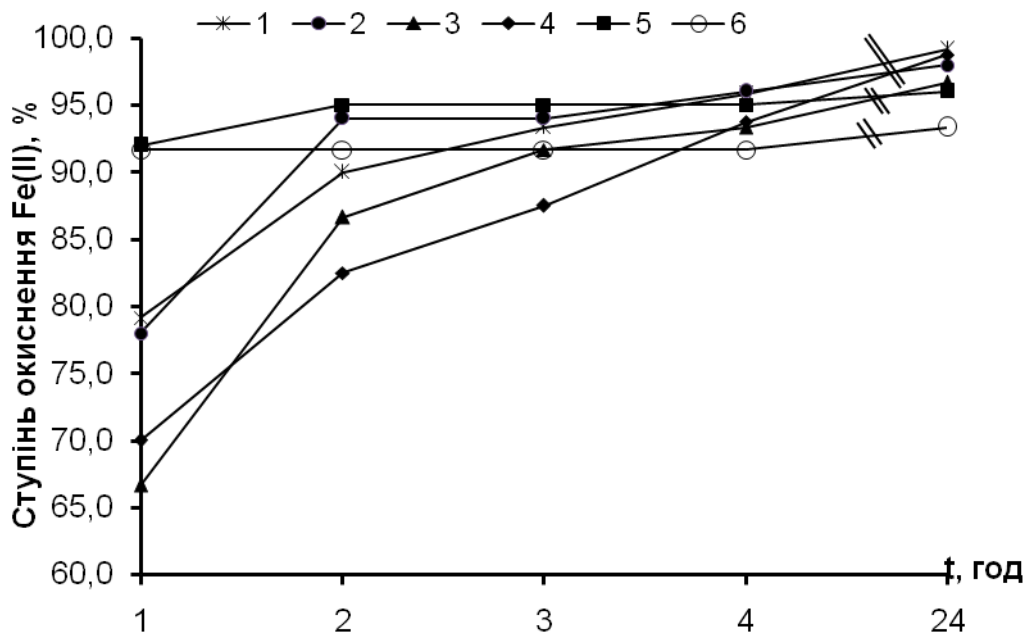


Рис.3.10. Залежність ступеню окиснення іонів заліза в залежності від часу відстоювання при початкових концентраціях, мг/дм³: 12,0(1); 5,0(2); 3,0(3); та повторно проведені дослідження 12,0(4); 5,0(5); 3,0(6);

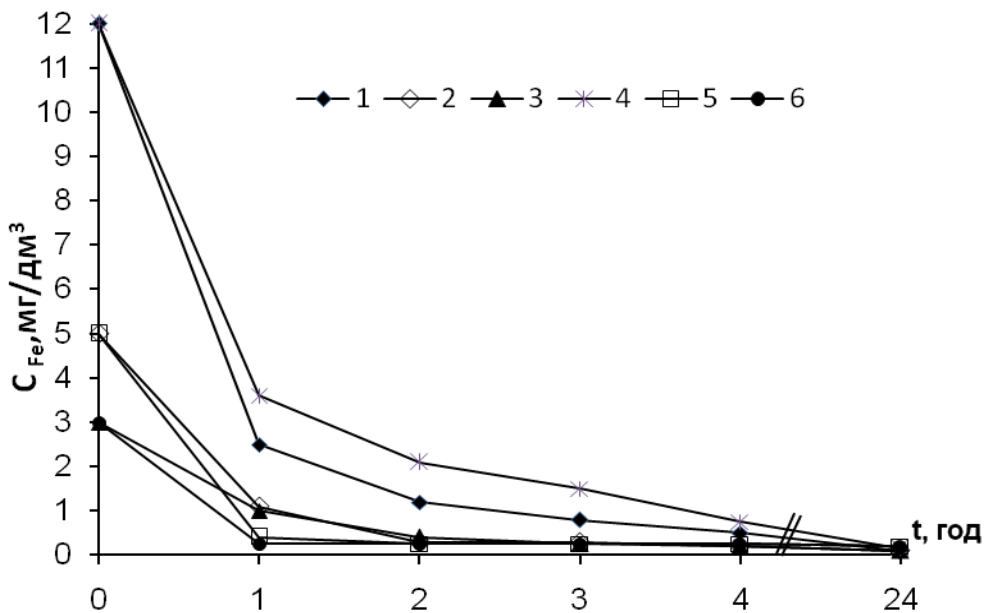


Рис.3.11. Зміна концентрацій іонів заліза в залежності від часу відстоювання при початкових концентраціях, мг/дм³: 12,0(1); 5,0(2); 3,0(3); та повторно проведені дослідження 12,0(4); 5,0(5); 3,0(6);

Із приведених вище результатів видно, що утворений в процесі перебігу реакції осад сполук феруму впливає на швидкість окиснення та збільшує ступінь вилучення іонів двовалентного заліза з розчину в

присутності атмосферного кисню. Це свідчить про каталітичну дію утвореного осаду. При цьому не застосовувалося додаткового впливу та введення окиснювачів для утворення осаду сполук феруму. Даний принцип окиснення сполук двовалентного заліза з подальшим відстоюванням утворених сполук феруму вигідно використовувати для очищення води від заліза для питних та господарських потреб. Також було проведено дослідження для встановлення періоду ефективності каталітичної дії утвореного осаду в процесі великої кількості циклів відстоювання. Відстояний протягом двох тижнів осад мав дещо нижчі показники ефективності видалення іонів заліза(рис.3.12).

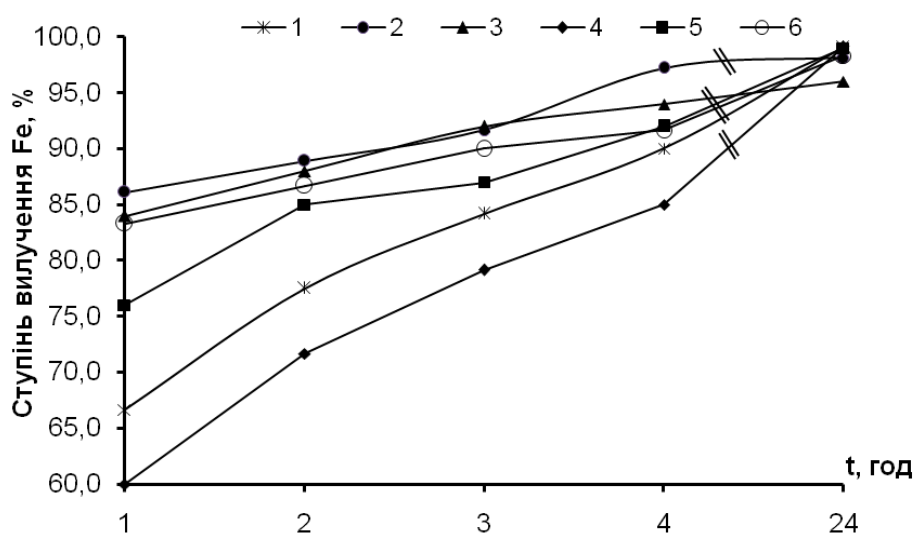


Рис.3.12. Залежність ступеню окиснення іонів заліза в залежності від часу відстоювання при початкових концентраціях, мг/дм³: 12,0(1); 5,0(2); 3,0(3); та повторному проведенні дослідження 12,0(4); 5,0(5); 3,0(6);

Отримані дані свідчать про те, що з часом відбувається старіння осаду, так як утворені осади гідроксидів заліза у процесі осадження з часом схильні до хімічних і фазових перетворень. В процесі старіння може відбуватися дегідратація осаду в результаті чого полігідрати перетворюються в моногідрати, а далі в оксиди. Якщо гідроксид кристалізується, то перетворення, які зазнають частинки осаду, більш ускладнені: аморфні частинки кристалізуються і зростаються. За рахунок цього величина поверхні

сильно зменшується. Ці перетворення супроводжуються зміною ступеня дисперсності, як в бік зниження, так і підвищення. Таким чином можна стверджувати, що внаслідок даних перетворень відбувається зниження каталітичної дії утворених осадів в процесі окиснення сполук заліза в природній воді.

Як видно з рис.3.13 залишкові концентрації іонів заліза після 4-х годин відстоювання дещо вищі, ніж у випадку застосування свіжого осаду та становили 0,25-0,4 мг/дм³. Проте після 24-х годин – концентрація заліза становила 0,05 мг/дм³.

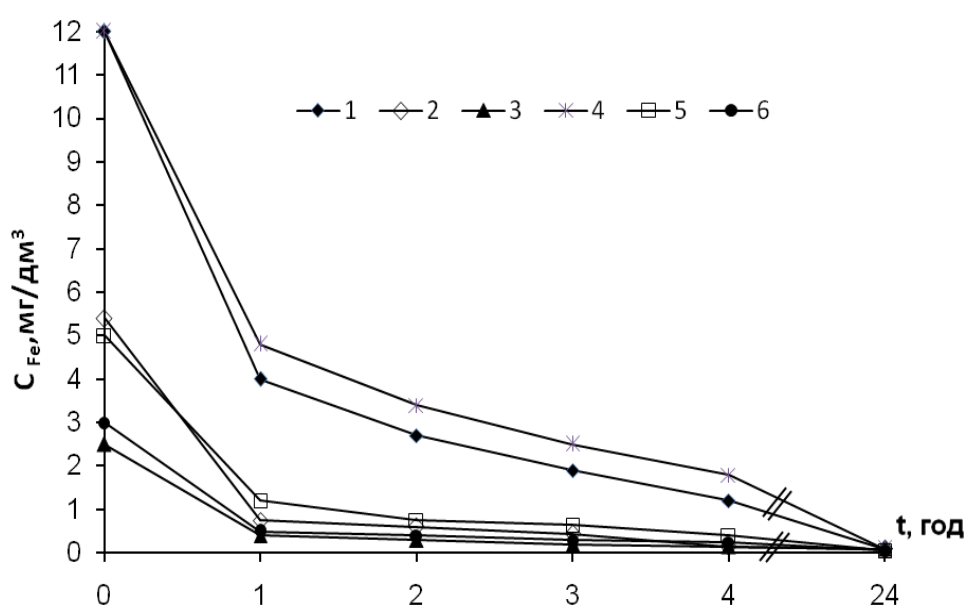


Рис.3.13. Зміна концентрацій іонів заліза в залежності від часу відстоювання при початкових концентраціях, мг/дм³: 12,0 (1); 5,4 (2); 2,5 (3); та повторному проведенні дослідження 12,0 (4); 5,0 (5); 3,0 (6);

Для визначення впливу рН середовища на швидкість окиснення заліза розчини заліза(II) готували на артезіанській воді з концентрацією 30 мг/дм³, після чого доводили рН середовища від 7,2 до 10,0 (рис.3.14).

Виходячи з отриманих результатів при рН<7,5 окиснення заліза відбувалося повільно. Через 4 години відстоювання ступінь вилучення заліза не перевищував 27 %, а через добу сягав 57-60 % при залишкових концентраціях заліза на рівні 10 мг/дм³. За добу ступінь вилучення заліза сягав 96 % , що відповідає залишковій концентрації заліза 1,2 мг/дм³ при

pH = 7,5. При pH 9,0 та 10,0 ступінь вилучення сягав 98,7 та 99,7 %, при цьому залишкова концентрація заліза становила 0,4 та 0,1 мг/дм³ відповідно.

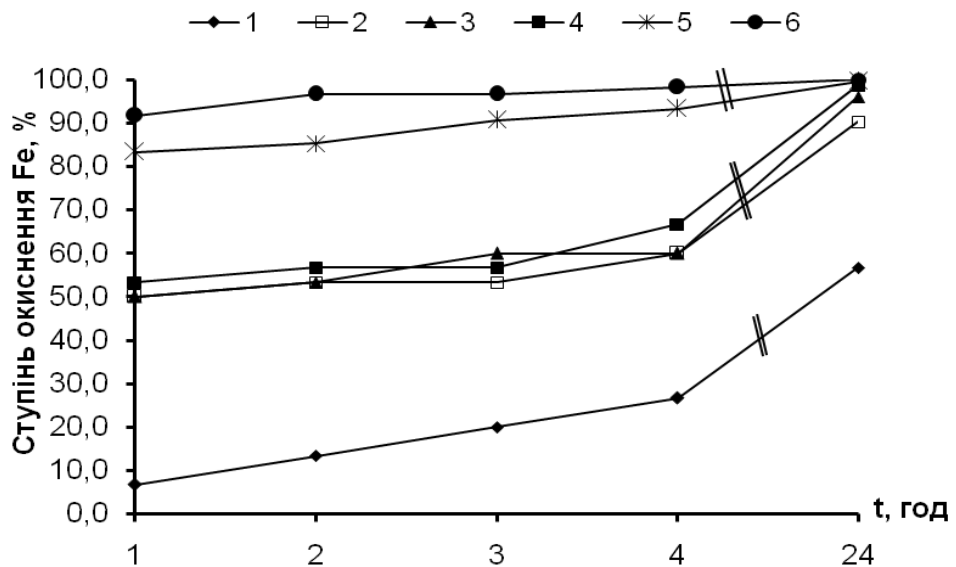
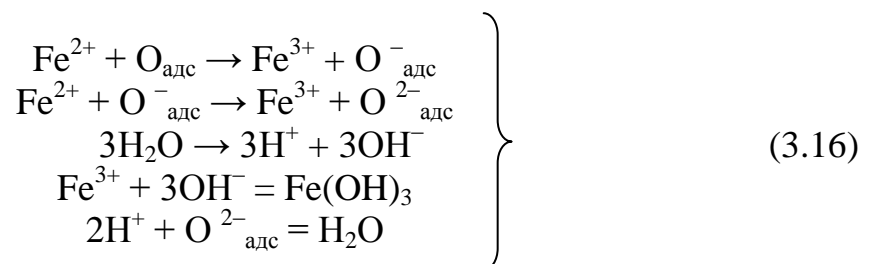


Рис.3.14. Залежність ступеню вилучення іонів заліза в залежності від часу відстоювання при зміні початкових pH середовища: 7,2 (1); 7,5 (2); 8,0 (3); 8,5 (4); 9,0 (5); 10,0 (6);

Виходячи з отриманих результатів, можна сказати, що швидкість окислення заліза залежить як від його концентрації у воді, так і від рівня pH середовища. Очевидно за збільшення pH середовища води зростає концентрація гідратованих іонів заліза $\text{Fe}(\text{OH})^+$, $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^0$, $\text{Fe}(\text{OH})_3^-$ швидкість окиснення яких набагато більша ніж Fe^{2+} . Утворення таких сполук сприяє зростанню і середньої швидкості процесу. Після окиснення двовалентного заліза в розчині з'являється трьохвалентне залізо, яке знаходиться у вигляді іонів та продуктів їх гідролізу Fe^{3+} , FeOH^{2-} , $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}(\text{OH})_3^0$. Можна припустити, що кисень адсорбується на поверхні осаду гідроокису заліза і активується при реакції з сполуками заліза в розчині відповідно до реакцій:



Тоді загальний вміст трьохвалентного заліза буде зменшуватися при підвищенні рН середовища, а швидкість переходу $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ буде збільшуватися.

В загальному вигляді процеси, що відбуваються при знезалізненні води можна описати наступним алгоритмом:

1. абсорбція кисню з повітря розчином;
2. адсорбція розчинного кисню на поверхні гідроксиду заліза та активація його при переході в атомарний стан;
3. хімічний процес окиснення двоховалентного заліза активним киснем;
4. утворення гідроксиду заліза.

Кожна стадія проходить як послідовно так і паралельно одна одній.

При аналізі експериментальних даних було встановлено що, в природній воді швидкість окиснення іонів заліза знижується з підвищенням його початкової концентрації за рахунок зниження рН середовища при гідролізі сполук феруму. Процес самовільного окиснення сполук заліза у воді проходить з утворенням осаду, що представлений у вигляді проміжних сполук феруму (II) та (III) та його гідроксидів. При цьому осад виступає в якості каталізатора та сорбента в процесі окиснення заліза.

3.3. Оцінка ефективності іонообмінних процесів знезалізнення води

При використанні джерел водопостачання із підвищеним рівнем жорсткості та мінералізації води, а також при підготовці води для промислових замкнених систем одними з найголовніших етапів підготовки питної води є пом'якшення та зменшення солевмісту. На ряду з цим, найбільш характерними проблемами при підготовці її до пиття є видалення заліза, марганцю, солей жорсткості, нітратів, а в окремих випадках також органічних сполук природного походження. Існуючі сорбенти призначені

для очищення води лише від певних іонів, комбіновані загрузки, що представлені на ринку водоочисних технологій недостатньо вивчені, а застосування декількох стадій очистки води від окремих іонів є дорогим та економічно не вигідним.

Процеси іонного обміну є одними з основних методів очищення води від забруднень та глибокого її знесолення. Наявність розмаїття іонообмінних матеріалів дозволяє вирішувати завдання очищення вод різного хімічного складу з високою ефективністю. Проте недостатньо вивчено та висвітлено взаємний вплив іонів жорсткості та заліза на сорбційну здатність представлених матеріалів.

За високих концентрацій іонів жорсткості та іонів заліза в водному середовищі при еквівалентному співвідношенні іонів жорсткості до іонів заліза порядку 4:1 [229, 231] в іонообмінному матеріалі співвідношення між сорбованими іонами жорсткості і заліза складає 4,5 для іонів Fe^{2+} і 3,4 для іонів Fe^{3+} . Тобто іони Fe^{2+} дещо поступаються по селективності іонам кальцію, іони Fe^{3+} перевищують по селективності іони жорсткості.

В цілому, співвідношення даних іонів в розчині і сорбційному об'ємі відрізняється мало. Практично так само близькі між собою співвідношення концентрацій іонів жорсткості і іонів Fe^{2+} у водному розчині і в іоніті при сорбції заліза із води з жорсткістю 4-5 мг-екв/дм³ при концентрації іонів заліза 15–35 мг/дм³ на катіонітах КУ-2-8 та Dowex Mac-3. В цьому випадку при відношенні жорсткості до концентрації іонів заліза в розчині 4,3 співвідношення цих параметрів в іоніті складає 3,2. У даному випадку селективність іоніту по іонах заліза є цілком задовільною.

Ефективність іонообмінного вилучення іонів заліза в присутності іонів жорсткості з концентрованих розчинів добре вивчені. Для порівняння ефективності катіонітів при вилученні слідових концентрацій іонів заліза було вивчено їх сорбцію на сильно- та слабокислотному катіоніті в кислій та сольовій формах (табл.3.3, рис.3.15, рис.3.16).

Залежність концентрації заліза, лужності та рН розчину сульфату заліза у дистильованій воді ($C_{Fe} = 0,5 \text{ мг/дм}^3$) від пропущеного об'єму через катіоніт КУ-2-8 (I; II) та Dowex MAC-3 (III; IV) в кислій (I; III) та Na^+ (II; IV) формі

V, дм ³	C_{Fe} , мг/дм ³				Л, мг-екв/дм ³				рН			
	I	II	III	IV	I	II	III	IV	I	II	III	IV
0,10	0,02	0,15	0,05	0,00	0,10	0,45	0,08	1,28	4,40	8,50	4,51	11,50
0,20	0,01	0,15	0,05	0,00	0,10	0,48	0,08	1,26	4,36	8,50	4,40	11,12
0,30	0,00	0,00	0,00	0,00	0,08	0,48	0,08	1,40	4,75	8,50	4,20	11,40
0,40	0,00	0,00	0,00	0,00	0,08	0,48	0,16	1,10	4,70	8,30	4,33	11,20
0,50	0,00	0,00	0,00	0,00	0,10	0,52	0,16	1,32	4,68	8,05	4,55	11,30
0,60	0,00	0,00	0,00	0,00	0,16	0,54	0,15	1,12	4,20	7,60	4,10	11,20
0,70	0,00	0,00	0,00	0,10	0,16	0,40	0,15	1,40	4,39	7,60	4,00	11,40
0,80	0,00	0,10	0,00	0,15	0,18	0,40	0,15	1,40	4,61	7,60	4,15	11,40
0,90	0,00	0,10	0,00	0,15	0,16	0,40	0,15	1,40	4,64	7,50	4,42	11,30
1,00	0,00	0,00	0,00	0,10	0,16	0,40	0,15	1,40	4,78	7,40	4,58	11,30
1,10	0,00	0,00	0,02	0,00	0,18	0,40	0,16	1,40	4,60	7,35	4,89	11,30
1,20	0,00	0,00	0,05	0,00	0,20	0,40	0,16	1,40	4,76	7,35	4,94	11,30
1,30	0,00	0,00	0,00	0,10	0,18	0,37	0,16	1,30	4,80	7,35	4,80	11,30
1,40	0,00	0,00	0,00	0,10	0,18	0,37	0,12	1,30	4,60	7,20	4,93	11,20
1,50	0,00	0,10	0,00	0,15	0,20	0,37	0,16	1,20	4,70	7,20	4,60	11,20
1,60	0,00	0,15	0,01	0,15	0,20	0,35	0,20	1,20	4,65	7,10	4,68	11,20
1,70	0,00	0,15	0,05	0,20	0,20	0,35	0,22	1,20	4,65	7,10	4,60	11,20
1,80	0,00	0,10	0,00	0,15	0,08	0,35	0,22	1,20	4,70	7,05	4,87	11,10
1,90	0,00	0,05	0,00	0,15	0,09	0,26	0,24	1,10	4,80	7,10	4,80	11,11
2,00	0,00	0,05	0,00	0,15	0,10	0,26	0,24	1,08	4,80	7,05	4,89	11,05

Як видно з приведених даних в табл. 3 при пропусканні 2 дм³ розчину сульфату заліза ($C_{Fe}=0,5 \text{ мг/дм}^3$) через катіоніт КУ-2-8 в кислій формі було досягнуто повного вилучення іонів заліза. При використанні катіоніту в Na^+ формі було відмічено проскок заліза в окремих пробах на рівні концентрацій 0,1-0,15 мг/дм³. Очевидно, це пов'язано з частковим гідролізом заліза в нейтральному середовищі (рН=7,05-8,5) і дифузії його у вигляді колоїдних

часток, які потім розчинялися при проведенні аналізу. У випадку застосування катіоніту в кислій формі рН середовища було на рівні 4,4-4,8, що виключає гідроліз заліза та утворення колоїдних систем.

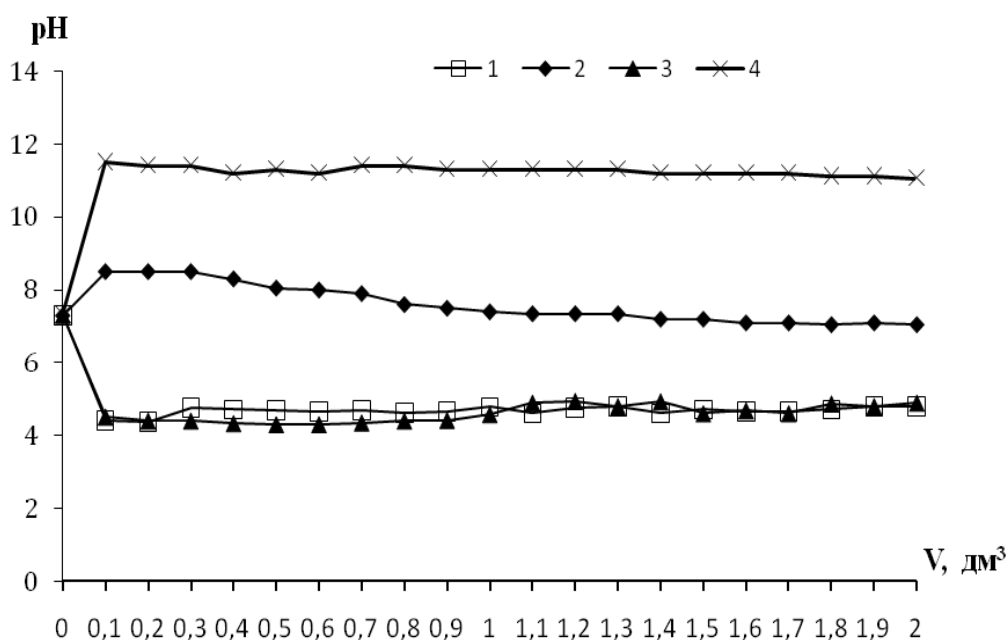


Рис. 3.15. рН середовища від об'єму пропущеного розчину сульфату заліза у водопровідній воді (Ж – 4,24 мг-екв/дм³, Л – 4,22 мг-екв/дм³, $C_{Fe^{2+}} = 0,5$ мг/дм³, рН – 7,3) через катіоніт КУ-2-8 (1;2) та Dowex MAC-3 (3;4) в кислій (1;3) та Na⁺ (2;4) формі

Подібну картину спостерігали і при використанні слабокислотного катіоніту. В даному випадку при застосуванні катіоніту в Na⁺-формі можливий частковий гідроліз заліза ($pH > 11$) та проскок його в окремих пробах у вигляді $Fe(OH)_2$ та $Fe(OH)_3$. В кислій формі катіоніт ефективно вилучає іони заліза, проте в окремих пробах було відмічено проскок на рівні 0,01-0,05 мг/дм³. Це може бути обумовлено зниженням обмінної здатності іоніту за рахунок переходу його карбоксильних груп з дисоційованої в асоційовану форму при зниженні рН середовища ($pH = 4,0-4,89$). Визначена лужність по метиловому оранжевому в даному випадку залежала від рН середовища, адже зміна кольору для даного індикатора відбувається при $pH = 3,1-4,4$. Це обумовлює певне завищення визначених показників лужності

від реальних. Підвищення рН середовища для слабокислотного катіоніту в Na^+ формі викликано гідролізом карбоксильних груп іоніту:



де П – фрагмент полімеру матриці катіоніту.

Суттєво знижується ефективність вилучення заліза із водопровідної води в присутності іонів кальцію та магнію ($\text{Ж}=4,24 \text{ мг-екв/дм}^3$, $\text{C}_{\text{Fe}^{2+}}=0,5 \text{ мг/дм}^3$). При даних умовах в більшості проб відмічено проскок іонів заліза на рівні $0,05\text{-}0,15 \text{ мг/дм}^3$. Дещо вищу ефективність катіонітів в Na^+ формі по вилученню іонів заліза в порівнянні з кислотою можна пояснити частковим окисненням та гідролізом заліза при підвищенні рН середовища ($\text{pH}=8,5\text{-}9,96$ для КУ-2-8 в Na^+ формі та $\text{pH}=9,8\text{-}11,2$ для Dowex MAC-3 в Na^+ формі). Однак в цілому, в присутності іонів жорсткості ефективність вилучення іонів заліза дещо знижується навіть при значному запасі ємності іоніту по іонам жорсткості (рис.3.16).

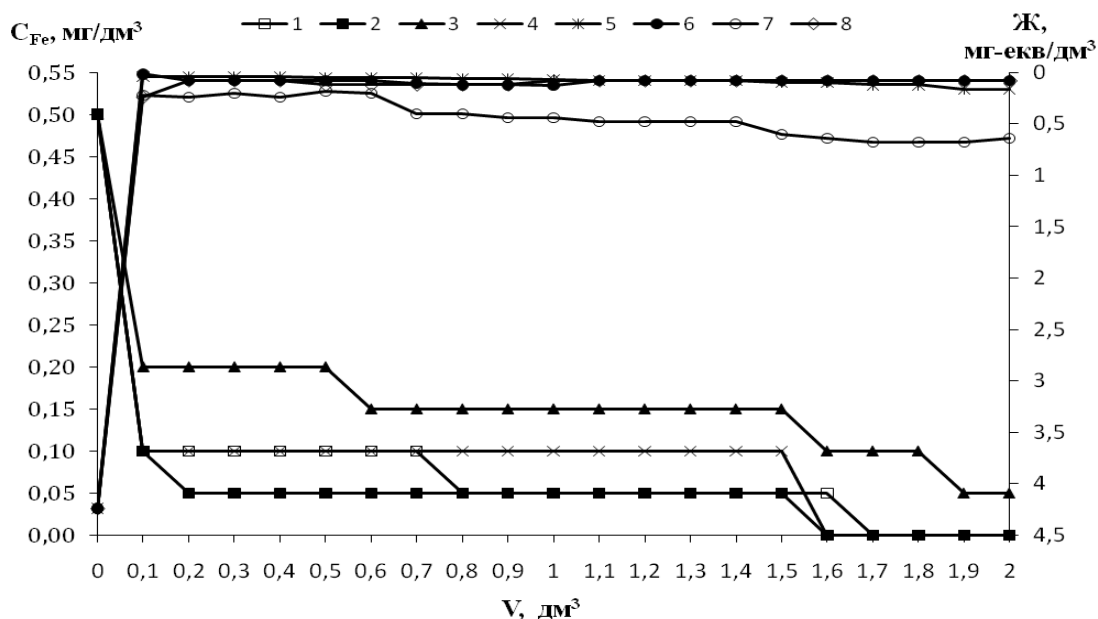


Рис. 3.16. Зміна концентрації іонів заліза (1;2;3;4) та іонів жорсткості (5;6;7;8), від об'єму пропущеного розчину сульфату заліза у водопровідній воді ($\text{Ж} = 4,24 \text{ мг-екв/дм}^3$, $\text{Л} = 4,22 \text{ мг-екв/дм}^3$, $\text{C}_{\text{Fe}} = 0,5 \text{ мг/дм}^3$, $\text{pH} = 7,3$) при фільтруванні її через катіоніт КУ-2-8 (1;2;5;7) та Dowex MAC-3 (3;4;6;8) в H^+ (1;3;5;6) та Na^+ (2;4;7;8) формі

Слід відмітити, що при використанні катіонітів в кислій формі спостерігається повне вилучення карбонатів та гідрокарбонатів з води (розчини слабо кислі), а при використанні їх в Na^+ формі лужність води практично не знижується.

Проте реально оцінити обмінну ємність катіонітів по іонам заліза при його концентрації $0,5 \text{ мг/дм}^3$ досить складно, тому що для досягнення проскоку потрібно профільтрувати десятки дм^3 води. Тому для оцінки ємності катіоніту КУ-2-8 було вивчено сорбцію іонів заліза на даному катіоніті в Ca^{2+} формі при пропусканні водопровідної води (рис.3.17). Для виключення процесів окислення заліза (II) та насичення ним розчину, в процесі сорбції водопровідну воду пропускали спочатку через колонку заповнену катіонітом КУ-2-8 в Fe^{2+} формі ($V_i=30 \text{ см}^3$). Середня концентрація іонів заліза на виході із колонки становила $24,2 \text{ мг/дм}^3$, а іонів кальцію – $3,44 \text{ мг-екв/дм}^3$. Після цього воду пропускали через катіоніт КУ-2-8 в Ca^{2+} формі ($V_i=20 \text{ см}^3$). За даних умов іони заліза вилучаються винятково за рахунок іонного обміну так як їх окислення практично виключено.

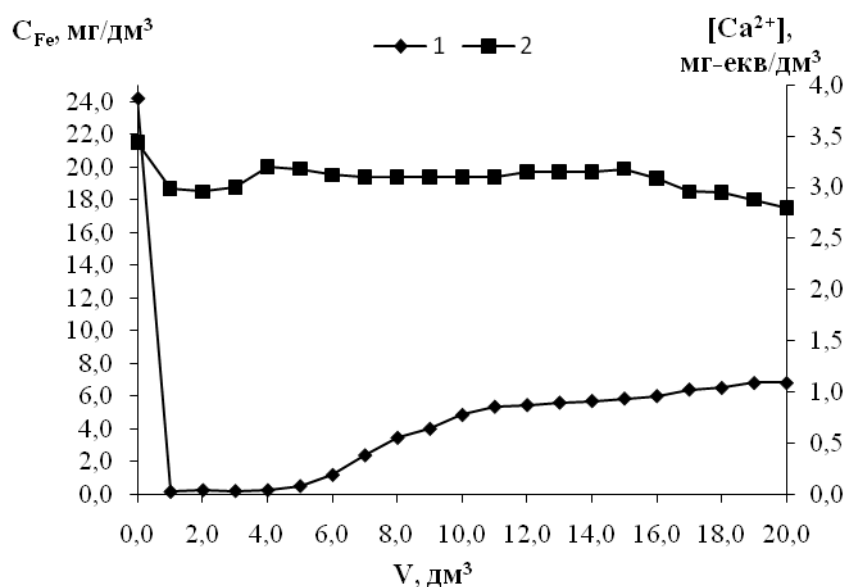


Рис.3.17. Зміна концентрації заліза (1) та кальцію (2) при фільтруванні водопровідної води (Ж – $4,49 \text{ мг-екв/дм}^3$, $[\text{Ca}^{2+}]$ – $3,49 \text{ мг-екв/дм}^3$, $[\text{Mg}^{2+}]$ – $0,96 \text{ мг-екв/дм}^3$, Л – $4,28 \text{ мг-екв/дм}^3$, рН – 7,3) послідовно через катіоніт КУ-2-8 в Fe^{2+} формі ($V_i = 30 \text{ см}^3$) та в Ca^{2+} формі ($V_i = 20 \text{ см}^3$)

Як видно з рис.3.17 при фільтруванні 20 дм³ води обмінна динамічна ємність катіоніту по іонах заліза (II) досягла 727,6 г-екв/дм³. Проте до проскоку заліза в концентрації 0,5 мг/дм³ ОДС іоніту була всього 171,8 мг-екв/дм³. Тобто за допомогою 1 дм³ іоніту можна вилучити залізо з 3,2 м³ води при концентрації заліза 1,5 мг/дм³. Такий результат є цілком задовільним. Але якщо врахувати, що при регенерації іоніту хлоридом натрію в систему потрапляє кисень і більша частина іонів заліза не десорбується через окислення та гідроліз, то отримані результати не задовольняють поставлені умови. В зв'язку з окисненням заліза через певну кількість фільтроциклів пори катіоніту будуть зашлаковані гідроксидом заліза, що призведе до втрати здатності його до іонного обміну.

Також було проведено дослідження видалення іонів заліза в присутності іонів жорсткості на сумішах слабокислотного та сильнокислотного катіонітів (рис.3.18).

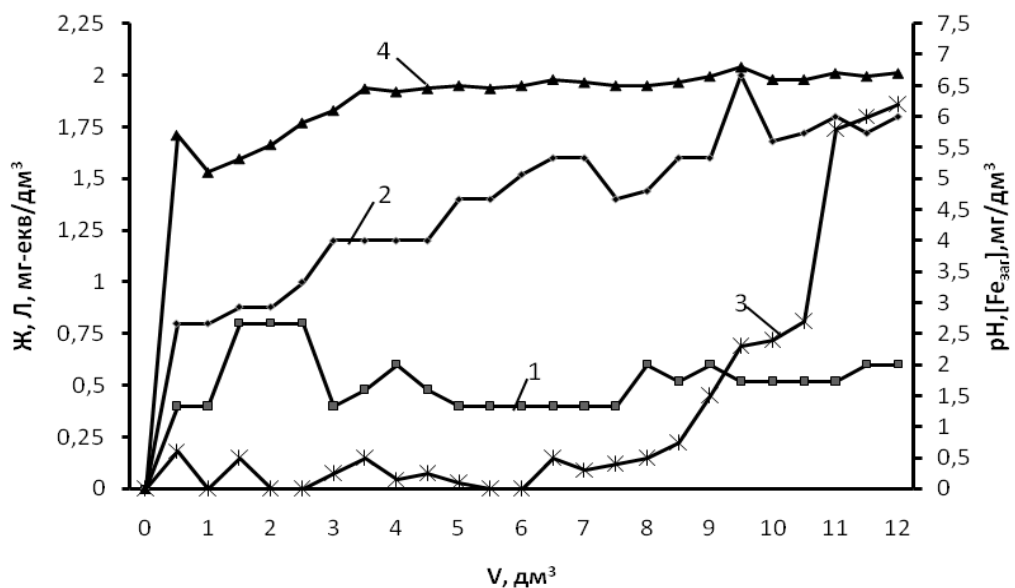


Рис.3.18. Залежність жорсткості (1), лужності (2), іонів заліза (3), та рН (4) від пропущеного об'єму водопровідної води ($J=5,2$ мг-екв/дм³, $L=5,2$ мг-екв/дм³, $[Ca^{2+}]=4,0$ мг-екв/дм³, $[Mg^{2+}]=1,2$ мг-екв/дм³, $[Fe_{3ar}]=34$ мг/дм³) через суміш іонітів Dowex MAC-3 ($V_i=5$ см³) в H⁺-формі та КУ-2-8 ($V_i=5$ см³) в Na⁺-формі

В цьому випадку використовувалася суміш слабокислотного катіоніту Dowex MAC-3 в кислій формі об'ємом 5 см³ та сильнокислотного катіоніту КУ-2-8 в сольовій формі об'ємом 5 см³. Вибір даних катіонітів був не випадковим. Як видно з попередніх досліджень послідовне використання катіоніту DOWEX MAC-3 в кислій формі та КУ-2-8 в Na⁺ - формі дозволяє досягти глибокого пом'якшення води, зниження її лужності і досягнення рН в межах 6,5 ... 7,1 [232]. При цьому у разі використання Dowex MAC-3 в кислій формі відбувається часткове підкислення води, а при використанні КУ-2-8 в сольовій формі, її часткове підлуження.

При пропусканні 10 дм³ води залишкова жорсткість становила 0,5-0,6 мг-екв/дм³ до початку підвищення вмісту заліза. В перших 8 дм³ води вміст заліза не перевищував 0,25 мг/дм³, що допустимо для питної води. рН розчину не перевищував 6,8. Слід також відмітити, що в даних умовах залишкова жорсткість очищеної води не перевищувала 0,75 мг-екв/дм³, а лужність – 2 мг-екв/дм³. Ємність суміші катіонітів по іонах жорсткості сягала 4172 мг-екв/дм³, а по іонах заліза 1315 мг-екв/дм³.

При збільшенні вмісту в суміші іоніту в Na⁺-формі було досягнуто ефективного пом'якшення води та очищення її від іонів заліза (рис.3.19)

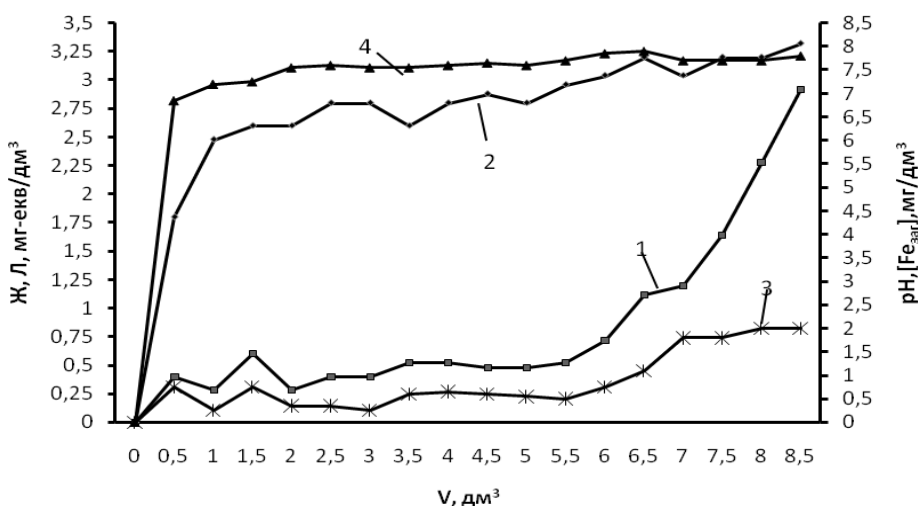


Рис.3.19. Залежність жорсткості (1), лужності (2), іонів заліза (3), та рН (4) від пропущеного об'єму водопровідної води (Ж=4,8 мг-екв/дм³, Л=4,92 мг-екв/дм³, [Ca²⁺]=3,6 мг-екв/дм³, [Mg²⁺]=1,2 мг-екв/дм³, [Fe_{3аг}]=20 мг/дм³) через суміш іонітів Dowex MAC-3 (V_i=3 см³) в H⁺-формі та КУ-2-8 (V_i=7 см³) в Na⁺-формі

Сумарна повна обмінна ємність суміші по іонах жорсткості знизилась до 2662 мг-екв/дм³, а по іонах заліза до 409,8 мг-екв/дм³, рН води зріс до 7,8, а залишкова лужність до 3 мг-екв/дм³. Очевидно, що це зв'язано із збільшенням вмісту в суміші іонів катіоніту КУ-2-8 в Na⁺-формі із меншою обмінною ємністю в порівнянні з катіонітом Dowex MAC-3. Крім того підлучення води сприяє гідролізу іонів заліза.

Головною проблемою яка може перешкоджати впровадженню процесів іонообмінного пом'якшення за допомогою вище наведених сумішей є їх регенерація. Відомо, що слабокислотні катіоніти при високій обмінній ємності по катіонах кальцію та магнію досить легко регенеруються кислими розчинами [233] при незначному надлишку кислоти. Сильнокислотні катіоніти, включаючи КУ-2-8, легко регенеруються розчинами хлориду натрію при використанні 5 % та 10 % розчину можна досягти високих значень ступеню десорбції іонів жорсткості. Різниця полягає лише у витраті регенераційного розчину [234].

Для регенерації суміші катіонітів Dowex MAC-3 та КУ-2-8 в кальцій-магнієвій формі використовували суміш розчинів хлориду натрію підкисленого соляною кислотою, завдяки чому було досягнуто високого ступеню регенерації. В обох випадках ступінь регенерації досягав 98 %, але при співвідношенні сильнокислотного та слабокислотного іонітів 3:7 спостерігались нижчі значення кислотності у відпрацьованому розчині у порівнянні з першим випадком. Це пов'язано із використанням відносно більшої кількості слабокислотного катіоніту, який легко переходить в H⁺-форму та відповідно краще в порівнянні з сильнокислотним іонітом обмінює катіони на протони.

У випадку присутності іонів заліза для регенерації суміші сильнокислотного та слабокислотного катіоніту (5 см³: 5 см³) застосовували розчин суміші хлориду натрію та бісульфату натрію (рис.3.20), при цьому було відмічено задовільну десорбцію іонів заліза (ступінь регенерації 50 %)

та відносно низьку ефективність десорбції іонів жорсткості. Дані результати можуть бути пов'язані з частковим гідролізом іонів заліза в порах іонітів, що погіршило їх іонообмінні властивості. Це стосується головним чином слабо-кислотного катіоніту, який характеризується високою ємністю як по катіонах жорсткості так і по іонах заліза.

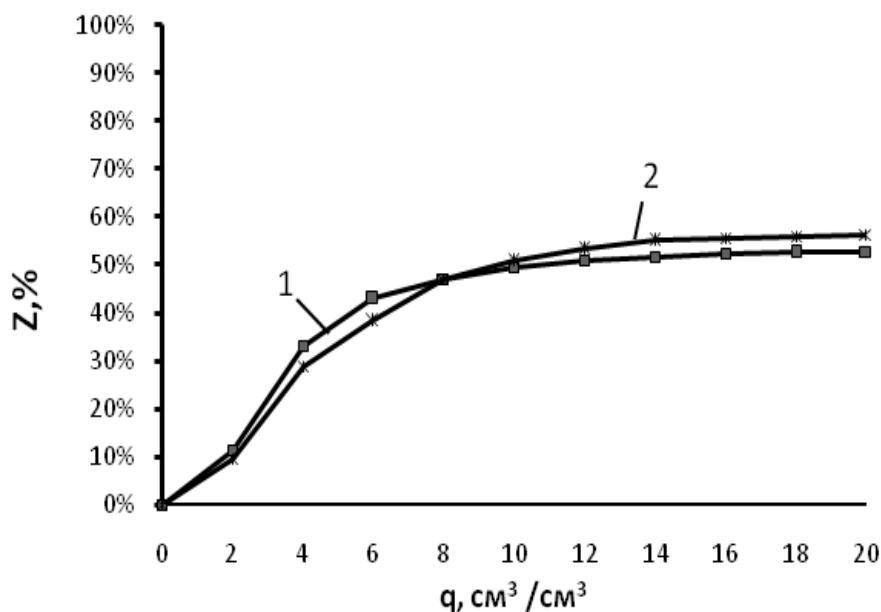


Рис.20. Залежність ступеню десорбції іонів жорсткості (1) та іонів заліза (2) від питомої витрати суміші 10% розчину хлориду натрію та бісульфату натрію на регенерацію суміші катіонітів Dowex MAC-3 ($V_i=5 \text{ см}^3$) та КУ-2-8 ($V_i=5 \text{ см}^3$) в Ca^{2+} -, Mg^{2+} -формі з кислотністю 348 мг-екв/дм^3

При зменшенні кількості слабокислотного катіоніту в складі суміші сильно- та слабо-кислотного катіонітів ($7 \text{ см}^3:3 \text{ см}^3$) при регенерації розчином хлориду натрію та бісульфату натрію досягнуто високого ступеню десорбції іонів жорсткості при незначній ефективності десорбції іонів заліза. Очевидно, що в даному разі рН середовища в пом'якшеній воді зростає, в порівнянні з попереднім випадком, що призвело до більш глибокого гідролізу іонів заліза. А при регенерації слабокислим розчином гідроксид заліза розчинявся повільно. Тим більше, що в присутності кисню в слаболужному середовищі $\text{Fe}(\text{OH})_2$ легко переходить в $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

3.4. Застосування іонообмінних матеріалів з каталітичним ефектом для вилучення іонів заліза з води

Останнім часом опубліковано багато робіт, в яких описано очищення води від іонів заліза фільтруванням через природні сорбенти, такі як глауконіт, цеоліт, морденіт та т.п. Дані фільтрувальні завантаження можуть використовуватися як у чистому вигляді, так і бути модифікованими являючи собою сорбенти-каталізатори. Доцільність застосування того чи іншого завантаження визначається рядом параметрів (швидкістю і поверхнею фільтрації та ін.), а також методом та умовами попередньої обробки. Відомо, що при наявності каталізаторів - розчинених у оброблюваній воді іонів міді, марганцю і фосфат-іонів, а також при контакті її з оксидами марганцю або з раніше випавшим гідроксидом заліза (III) швидкість окислення заліза (II) киснем значно зростає. З підвищенням значення рН середовища час, що витрачається на окислення сполук заліза (II), значно скорочується. Всі системи на основі каталітичного окислення характеризуються великою питомою вагою і великими витратами води при зворотному промиванні і мають ряд загальних недоліків. По-перше, вони неефективні щодо заліза, пов'язаного з органічними сполуками так як на поверхні гранул фільтруючого матеріалу з часом утворюється плівка з органічних речовин, ізолюючи каталізатор від води, таким чином зводить каталітичну здатність фільтруючої засипки до нуля. По-друге, фільтрувальні завантаження такого типу призначені для води з вмістом заліза не більше 10-15 мг/дм³[7].

Проблема часткового чи повного окислення іонів заліза в процесі водопідготовки не настільки проста як здається. Навіть без спеціальної аерації води в неї потрапляє певна кількість кисню, що призводить до часткового окислення іонів заліза(II) та забруднення системи очистки гідроксидом заліза(III).

З іншого боку навіть попередня аерація, відстоювання та фільтрування не забезпечує ефективного очищення води, так як залізо мігрує у вигляді

колоїдів, а інколи частково і в розчинному стані. До того ж введення стадії аерації, відстоювання та фільтрування суттєво ускладнює технологію водопідготовки. З цієї причини нами було вивчено процеси окислення іонів заліза (II) на аніоніті АВ-17-8 в ClO_2^- та MnO_4^- формах. Насамперед при фільтруванні води через такий іоніт повинно відбуватися її повне знезараження та досить ефективно окислення заліза. Проте при використанні аніоніту в ClO_2^- формі результати виявилися не досить високими (рис.3.21).

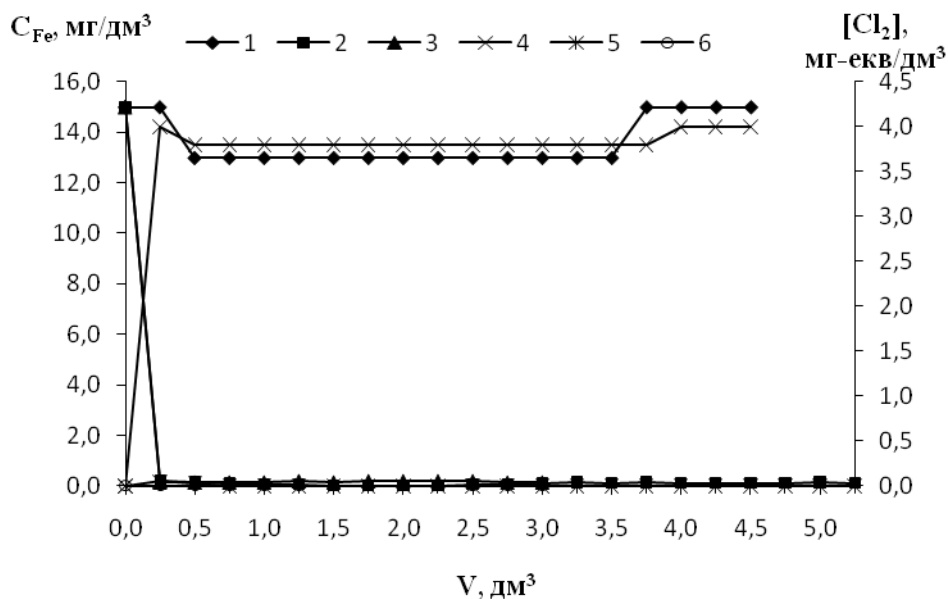


Рис.3.21. Залежність концентрації іонів заліза (1;2;3) та вмісту окислених сполук хлору((по Cl_2)(4;5;6)) від об'єму пропущеного розчину заліза в водопровідній воді ($\text{Ж} - 4,40$ мг-екв/дм³, $[\text{Ca}^{2+}] - 3,44$ мг-екв/дм³, $[\text{Mg}^{2+}] - 0,96$ мг-екв/дм³, $\text{Л} - 4,08$ мг-екв/дм³, $C_{\text{Fe}^{2+}} - 15$ мг/дм³) при пропусканні розчину через аніоніт АВ-17-8 в ClO_2^- формі (1;4) та суміш катіоніту КУ-2-8 в Na^+ формі та аніоніт АВ-17-8 в ClO_2^- формі (2;3;5;6) до механічної промивки (2;5) та після промивки (3;6)

Так при фільтруванні водопровідної води з концентрацією заліза 15 мг/дм³ через аніоніт відбувалось зниження рН середовища до 4-5, що забезпечувало високу розчинність іонів як Fe^{2+} так і Fe^{3+} у воді. Тому знезалізнення води практично не відбувалось, або було малоефективним. Пояснити це можна розкладом ClO_2^- аніонів на аніоніті з дегазацією у вигляді Cl_2 або ClO_2 . Також при розчиненні цих сполук у воді відбувається її підкислення за рахунок реакції:



Підтвердженням цього є високі концентрації по окислювальним сполукам хлору, які визначали як вміст активного хлору у воді (рис.3.21). Вміст активного хлору досягав 1,5-4,5 мг-екв/дм³. В зв'язку з цим для підтримання нейтрального середовища використовували катіоніт КУ-2-8 в Na⁺ формі в суміші з аніонітом АВ-17-8 в ClO₂⁻ формі при співвідношенні об'ємів 3:1. Це забезпечило стабільність значення рН обробленої води на рівні 7,0-8,1 та практично повне вилучення іонів заліза при відсутності надлишку активного хлору у воді (рис.3.21 та рис.3.22).

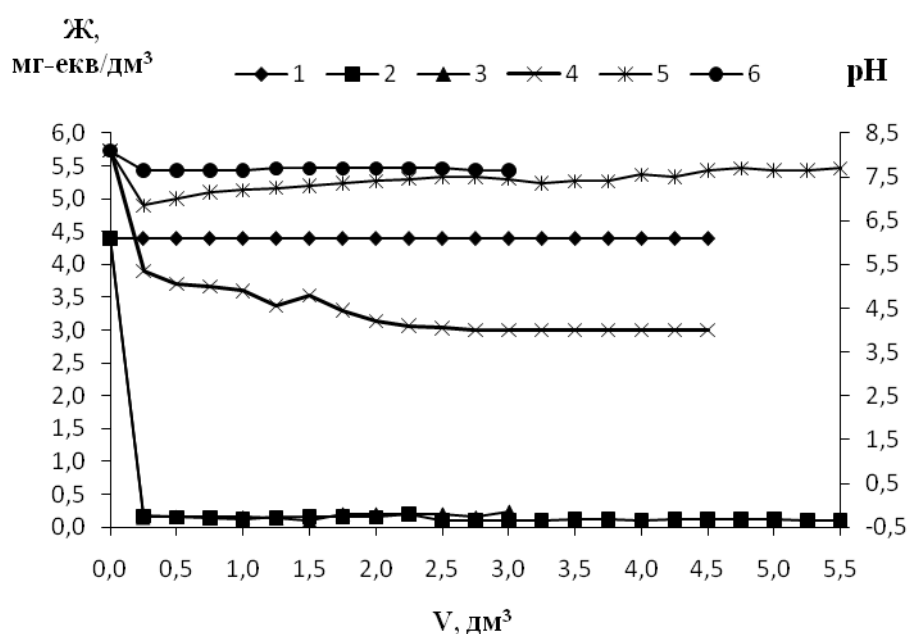


Рис. 3.22. Зміна жорсткості (1;2;3) водопровідної води та її рН (4;5;6) в залежності від пропущеного об'єму розчину заліза в ній ($C_{\text{Fe}^{2+}} = 15 \text{ мг/дм}^3$) через аніоніт АВ-17-8 в ClO₂⁻ формі (1;4) та суміш катіоніту КУ – 2 – 8 в Na⁺ формі та аніоніт АВ – 17 – 8 в ClO₂⁻ формі (2;3;5;6) до механічної промивки (2;5) та після промивки (3;6)

Разом з тим на ряду із знезалізненням води відбувається її пом'якшення при зниженні жорсткості до 0,12-0,20 мг-екв/дм³. Так як іони заліза затримувалися у вигляді нерозчинного гідроксиду Fe(OH)₃, то через певний час опір фільтруванню зростає. Після механічної промивки фільтруючого

завантаження ефективність очистки води була на достатньо високому рівні (рис.3.22).

Також ефективним було використання аніоніту в MnO_4^- формі. В даному випадку відбувалось знезалізнення води без зміни її основних характеристик – жорсткості, лужності, рН середовища (рис.3.22). недоліком було зниження швидкості фільтрування за рахунок забруднення завантаження гідроксидом заліза (III).

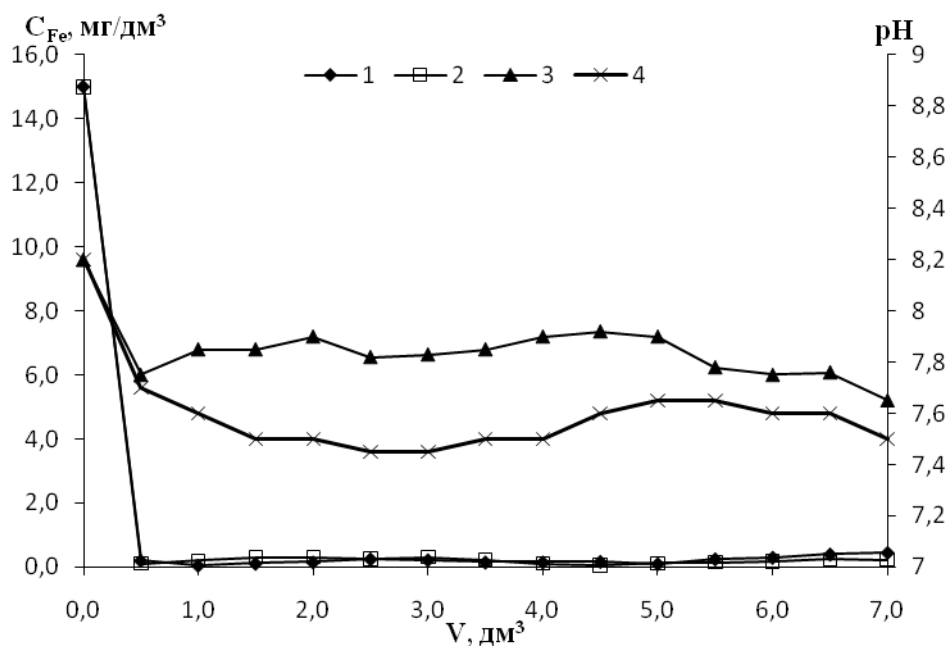


Рис.3.23. Залежність концентрації іонів заліза (1;2) та рН середовища (3;4) від об'єму пропущеного розчину сульфату заліза в водопровідній воді (Ж – 4,80 мг-екв/дм³, [Ca²⁺] – 3,84 мг-екв/дм³, [Mg²⁺] – 0,96 мг-екв/дм³, Л – 4,64 мг-екв/дм³, C_{Fe²⁺} – 15 мг/дм³, рН – 8,2) через аніоніт АВ-17-8 в MnO_4^- формі до механічної промивки (1;3) та після промивки (2;4)

Після механічної промивки фільтр забезпечував ефективне знезалізнення води. Через 20 см³ аніоніту за один фільтроцикл пропустили 7 дм³ води. Для 1 м³ об'єм очищеної води за один фільтроцикл складе 350м³, а при швидкості фільтрування 7 м³/год тривалість фільтроцикл становитиме 13 годин при концентрації іонів заліза 15 мг/дм³. Як правило вміст заліза в артезіанській воді на порядок нижчий, тому тривалість фільтроциклу може бути значно більшою.

Також збільшити тривалість фільтроциклу можна за рахунок збільшення об'єму фільтруючого завантаження при змішуванні аніоніту з кварцевим піском (рис.3.24).

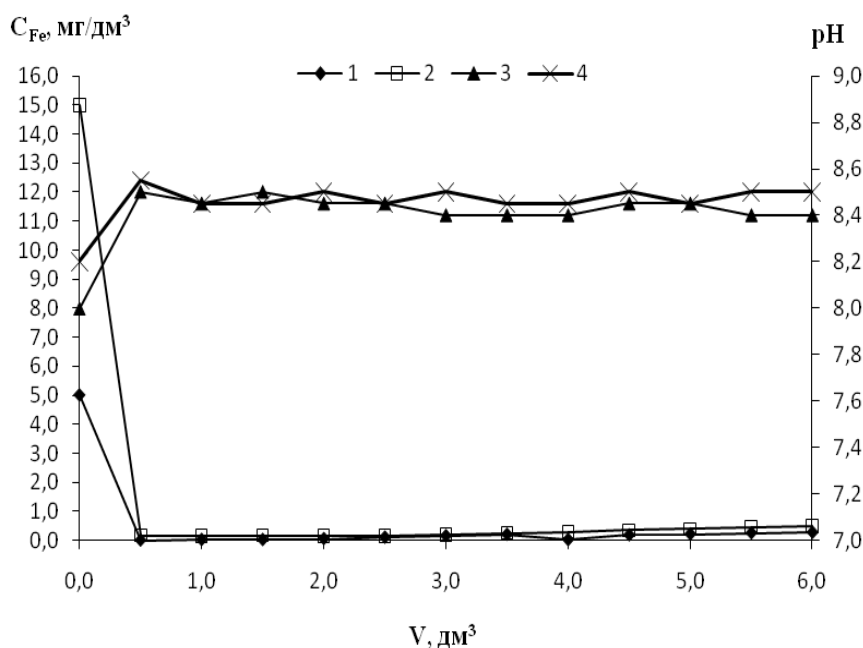


Рис.3.24. Зміна концентрації іонів заліза (1;2) та рН середовища (3;4) в залежності від пропущеного об'єму водопровідної води (Ж – 4,80 мг-екв/дм³, [Ca²⁺] – 3,84 мг-екв/дм³, [Mg²⁺] – 0,96 мг-екв/дм³, Л – 4,64 мг-екв/дм³) через суміш аніоніту АВ-17-8 MnO₄⁻ формі та кварцового піску при концентрації заліза 5 (1;3) та 15 (2;4) мг/дм³

Навіть при співвідношенні об'єму іоніту та піску 1:2, ефективність знезалізнення води висока при концентраціях іонів заліза від 2 до 15 мг/дм³ (рис.3.24 та рис.3.25). Так при концентраціях заліза 2,2 мг/дм³ було профільтровано 17 дм³ води через 60 см³ завантаження без суттєвої зміни гідравлічного опору фільтру за високої ефективності знезалізнення води ($C_{Fe}=0-0,20$ мг/дм³).

Слід відмітити, що окислювальна ємність аніоніту в ClO₂⁻ та MnO₄⁻ формах є досить високою. При ємності аніоніту по ClO₂⁻ 1220 ммоль/дм³ його окислювальна здатність по окисленню Fe²⁺ до Fe³⁺ теоретично складе 4880 мг-екв/дм³ при відновленні ClO₂⁻ до Cl⁻. При ємності аніоніту по MnO₄⁻ 1510 ммоль/дм³ його окислювальна здатність при відновленні перманганат

аніону до MnO_2 складе 4530 мг-екв/дм³. Тобто 1 м³ аніоніту теоретично забезпечить окислення 253 г заліза.

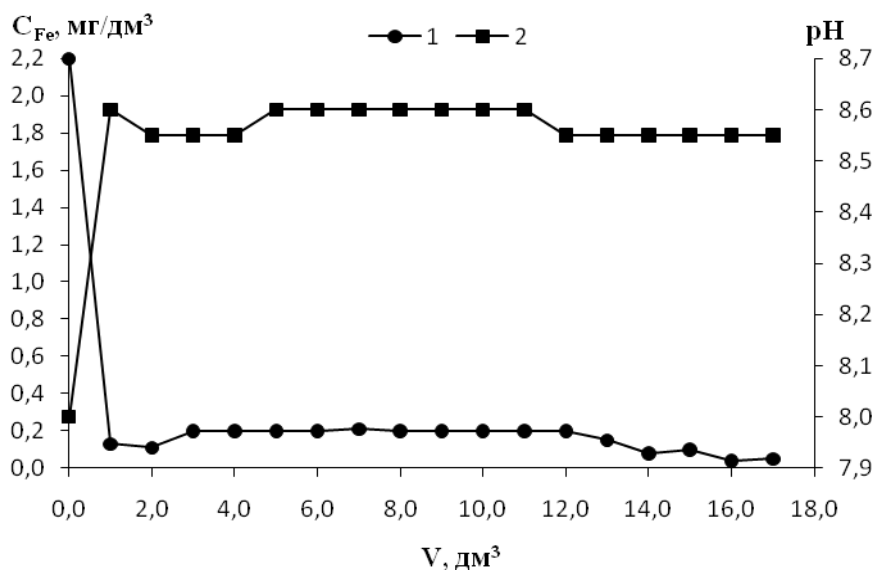


Рис.3.25. Залежність концентрації іонів заліза (1) та pH середовища (2) від пропущеного об'єму водопровідної води (Ж – 4,40 мг-екв/дм³, $[\text{Ca}^{2+}]$ – 3,44 мг-екв/дм³, $[\text{Mg}^{2+}]$ – 0,96 мг-екв/дм³, Л – 4,08 мг-екв/дм³, pH – 8,1) через суміш аніоніту АВ-17-8 в MnO_4^- формі та кварцового піску при концентрації заліза 2,2 мг/дм³

Для оцінки реальної окислювальної здатності аніоніту в ClO_2^- та MnO_4^- формах було поміщено по 20 см³ аніоніту в розчин сульфату заліза ($V=1100$ см³) з концентрацією заліза 5,2 г/дм³. Через добу визначали залишковий вміст заліза. В пробі з аніонітом в ClO_2^- формі відмічено окислення 2080 мг заліза, а в пробі в MnO_4^- формі – 1760 мг заліза. В першому випадку окислювальна здатність становила 1870 мг-екв/дм³ (38,0 % від теоретично можливого), в другому – 1575 мг-екв/дм³ (34,8 % від теоретично можливого). Очевидно, результати в даному випадку занижені через високу концентрацію сульфату заліза у воді, що призводить до підкислення води (pH=4,5-5,2) та зниження відновлювальної здатності заліза. Крім того, на поверхні іоніту утворюється шар гідроксиду заліза, що погіршує дифузію води до поверхні розділу фаз. Але і за таких результатів запропоновані фільтри є досить перспективними для знезалізнення води.

Приймаючи до уваги перспективність направлення іонного обміну для одночасного видалення заліза та інших сполук, головною задачею є підбір такої комбінації (багатокомпонентної фільтрувальної суміші), яка була б ефективною в досить широкому діапазоні заданих параметрів.

При використанні суміші лише аніоніту в ClO_2^- формі та CO_3^{2-} формі та суміші аніонітів в ClO_2^- формі та OH^- формі при співвідношенні 1:10, ступінь вилучення іонів заліза сягав 98-100 %. У випадку застосування суміші аніонітів в ClO_2^- формі та OH^- формі в початковий період спостерігалось підвищення рН середовища пропущеного розчину з поступовим зниженням з 11,5 до 7,5. До замулення фільтрувальної суміші та підвищення опору фільтрування було пропущено 4 дм^3 води з початковою концентрацією по іонам заліза 15 мг/дм^3 при цьому маса осаджених іонів заліза становила 59,61 мг. Через суміш аніонітів в ClO_2^- формі та CO_3^{2-} формі до промивки було профільтровано 4,5 дм^3 , рН розчину за весь час фільтрування був на стабільному рівні 8,5-8,2. Маса осаджених іонів заліза у цьому випадку становила 53,75 мг, при початковій концентрації заліза 12 мг/дм^3 (рис.3.26).

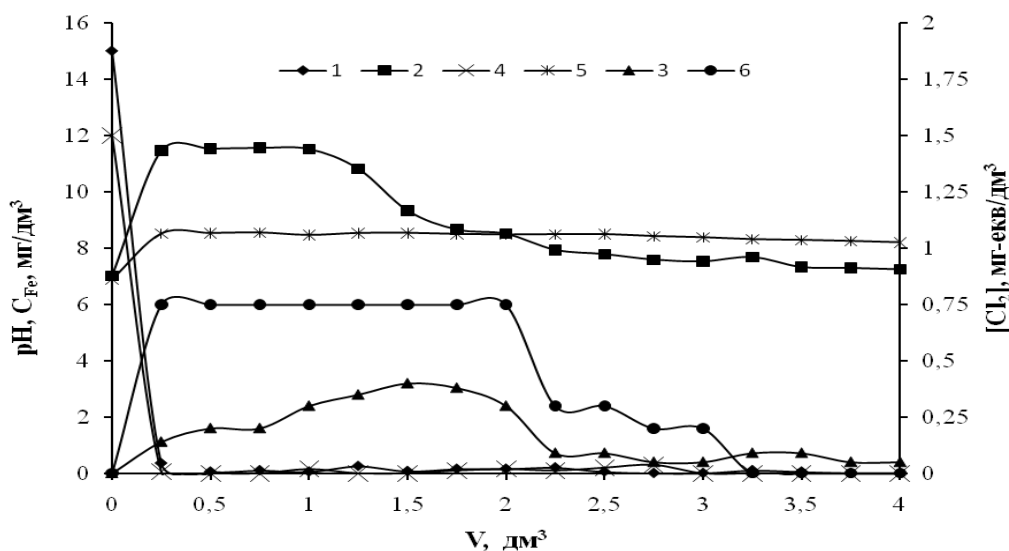


Рис.3.26. Залежність концентрації іонів заліза (5;6), вмісту окислених сполук хлору((по Cl_2)(3;4)) та рН (1;2) від об'єму пропущеного розчину заліза в водопровідній воді ($C_{\text{Fe}}= 12-15 \text{ мг/дм}^3$) при пропусканні розчину через суміш аніоніту АВ-17-8 в ClO_2^- формі($V_i=2 \text{ см}^3$) та CO_3^{2-} формі($V_i=18 \text{ см}^3$) (2;3;5) та суміш аніоніту АВ-17-8 в ClO_2^- формі($V_i=2 \text{ см}^3$) та OH^- формі($V_i=18 \text{ см}^3$) (1;4;6).

Як видно з графіку вміст активного хлору досягав у випадку суміші аніоніту АВ-17-8 в ClO_2^- формі та CO_3^{2-} формі 0,75 мг-екв/дм³, а у випадку суміші аніоніту АВ-17-8 в ClO_2^- формі та OH^- формі 0,4 мг-екв/дм³. У зв'язку з цим було запропоновано та досліджено застосування активованого вугілля для вилучення залишкових концентрацій хлору з очищеної води. При пропусканні розчину з початковою концентрацією по Cl_2 1,0 мг-екв/дм³ через 30 мг вугілля динамічна сорбційна ємність становила 350 мг-екв/дм³, а залишкові концентрації активного хлору були 0,0 мг-екв/дм³.

Виходячи з ефективності застосування суміші аніоніту АВ-17-8 в ClO_2^- формі та CO_3^{2-} формі, для збільшення фільтроциклу та зменшення навантаження на фільтр було пропущено протитоком розчин заліза приготований на водопровідній воді з початковою концентрацією 22 мг/дм³ по іонам заліза (рис.3.27).

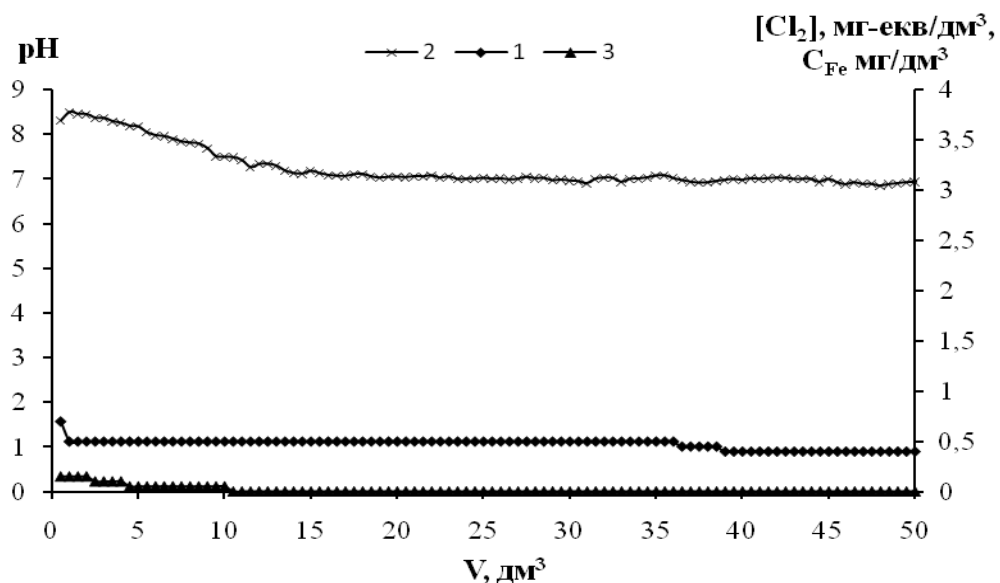
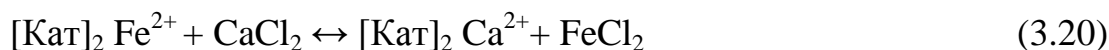


Рис.3.27. Залежність концентрації іонів заліза (1), вмісту окислених сполук хлору((по Cl_2)(2)) та рН (3) від об'єму пропущеного розчину через суміш аніоніту АВ-17-8 в ClO_2^- формі($V_i=5$ см³) та CO_3^{2-} формі($V_i=50$ см³) .

За період фільтр циклу було пропущено 51 дм³ розчину, ПДОЄ по іонам заліза становила 1989,27 мг/дм³. При цьому залишкова концентрація Cl_2 в перших 10 дм³ очищеної води становила 0,05-0,15 мг-екв/дм³, після чого була на рівні 0,0 мг-екв/дм³. Як і в попередньому випадку, рН

середовища поступово знизилося з 8,3 до 6,9. Очевидно, що окиснення іонів заліза відбувається як за рахунок дії хлору так і за рахунок каталітичного окиснення на гідроксиді заліза(III). В цілому ефективність знезалізнення води була досить висока завдяки збільшенню об'єму аніоніту до 50 см³.

Фільтрувальне завантаження, що включає суміш аніоніту АВ-17-8 в ClO₂⁻ та OH⁻ формі досить ефективно окислює залізо за нейтрального та слаболужного середовища. В кислому та слабокислому середовищі знезалізнення води відбувається неефективно. Не дивлячись на те, що частка аніоніту в OH⁻ формі більша, за високих концентрацій заліза відбувається підкислення середовища завдяки проходженню реакції 4. У випадку фільтрування розчину хлористого кальцію у дистильованій воді через катіоніт КУ-2-8 в Fe²⁺ формі відбувається десорбція заліза з катіоніту:



При окисненні FeCl₂ на аніоніті в ClO₂⁻ формі утворюється розчин соляної кислоти, що спричиняє підкислення середовища.

Початкова концентрація заліза сягала 120 мг/дм³ при окисненні знижується до 60-90 мг/дм³ при зниженні рН середовища від 6,3 до 5,3 (рис.3.28).

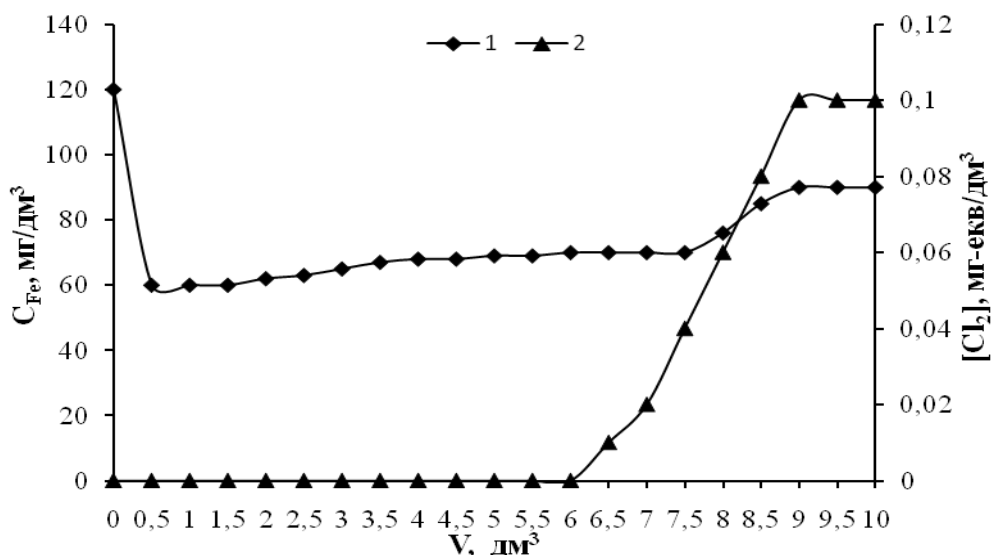


Рис.3.28. Залежність концентрації іонів заліза (1) та концентрації активного хлору (2) від об'єму пропущеного розчину хлористого кальцію при початковому вмісті іонів заліза C_{Fe²⁺} = 120 мг/дм³ через суміш аніоніту АВ-17-8 в ClO₂⁻ формі (V_i=5 см³) та OH⁻ формі (V_i=40 см³).

Очевидно, що зменшення рН знижує ефективність видалення заліза як за рахунок сповільнення швидкості окиснення заліза (II), так і за рахунок підвищення розчинності заліза (III). Ємності аніоніту АВ-17-8 в основній формі в даному випадку вистачає ненадовго, щоб нейтралізувати кислоту, яка утворюється в процесі окиснення заліза. Проте хлорат аніони відновлюються майже повністю за таких умов.

При зниженні концентрації хлориду заліза (II) у воді до 60 мг/дм³ ефективність його видалення суттєво зростає (рис.3.29). Разом з цим при сорбції хлоридів на аніоніті в основній формі відбувається значне підлуження середовища:

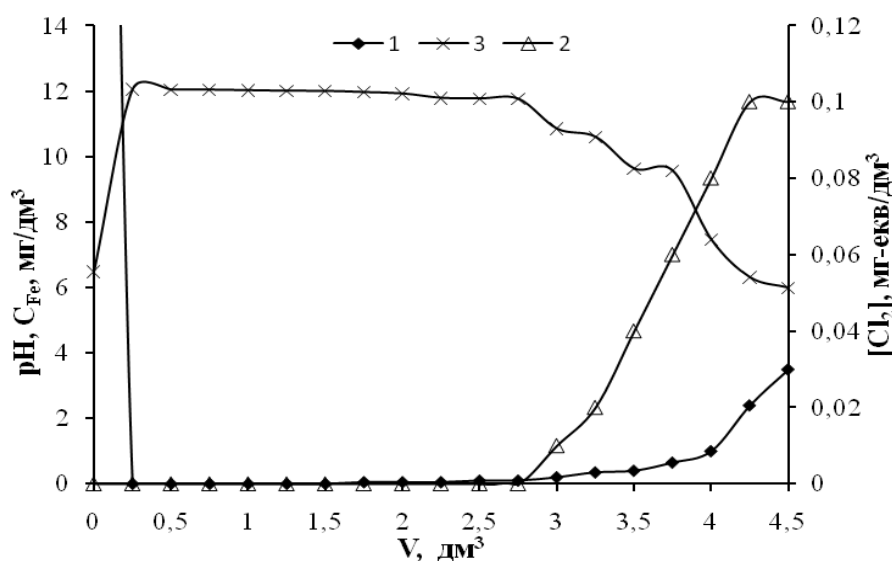


Рис.3.29. Залежність концентрації іонів заліза (1), концентрації активного хлору (2) та рН середовища (3) від об'єму пропущеного розчину хлористого кальцію при початковому вмісті іонів заліза $C_{\text{Fe}^{2+}} = 60 \text{ мг/дм}^3$ через суміш аніоніту АВ-17-8 в ClO_2^- формі ($V_i = 5 \text{ см}^3$) та OH^- формі ($V_i = 40 \text{ см}^3$).

Це сприяє практично повному окисненню та гідролізу заліза. Проте ємність аніоніту в OH^- формі швидко вичерпується за рахунок підкислення середовища в процесі окиснення заліза хлорат аніоном. При зниженні рН до 5,9-6,3 відмічено зростання залишкової концентрації заліза. За відносно

невеликих концентрацій заліза у водопровідній воді, де присутні гідрокарбонати, підкислення води проходить повільніше (рис.3.27), що сприяє ефективному вилученню заліза протягом тривалого фільтрциклу.

3.5. Знезалізнення води за допомогою модифікованих мінеральних та синтетичних сорбентів

Останнім часом найпоширенішим методом знезалізнення підземних вод є метод спрощеної аерації. Даний метод полягає у здатності води, яка містить двовалентне залізо і розчинений кисень, при фільтруванні через зернистий шар виділяти залізо на поверхні зерен фільтрувального завантаження. Окислене залізо у вигляді гідроксиду $\text{Fe}(\text{OH})_3$ створює на поверхні зерен завантаження автокаталітичну плівку. Найпростішим фільтрувальним матеріалом може слугувати кварцовий пісок. Також використовуються природні сорбенти, такі як глауконіт, доломіт, цеоліт, морденіт та т. п. [235]. Для інтенсифікації процесу окислення іонів заліза можуть застосовуватися сильні окисники, такі як хлор, озон, перекис водню та перманганат калію [236]. Для спрощення процесу окислення та фільтрування води, що містить сполуки заліза, раціональним є поєднання цих методів, тобто створення сорбентів-каталізаторів. Такі завантаження містять в якості основи зернистий матеріал природного походження на поверхні якого утворений каталітично-активний шар, що складається в основному з суміші оксидів марганцю [237].

Відомий спосіб отримання марганцево-мідного каталізатору [238], в якому в якості каркасу використовували попередньо термічно оброблений доломіт. Модифікацію доломіту проводили за рахунок сорбції розчинів хлориду марганцю та хлориду міді, з подальшим прокалюванням при інтервалі температур 200–600 °С. Такі каталізатори мали високу ступінь

окислення іонів заліза, проте їх каталітична активність залежить від фракційного складу та температури опалу.

В роботі [239] для нанесення плівки діоксиду мангану (MnO_2) на поверхню завантаження застосований безтермічний метод, в основі якого лежить іонний обмін. Метод полягає в обробці кліноптилоліту розчином солі двовалентного мангану з подальшим окисненням перманганатом калію, який застосовувався для відновлення іонів марганцю. Нажаль, при знезалізненні води автори використовували не модифікований кліноптелоліт. Тому оцінити властивості каталітичного матеріалу не було змоги.

Авторами роботи [240] досліджувалися сорбційні властивості глауконіту, для модифікації якого використовували розчини хлориду марганцю, перманганату калію та перекис водню. Нанесення каталітичної плівки проводили різними способами. Модифікування глауконіту призводить до значного зміцнення структури, але відзначається зменшення сорбційної ємності по відношенню до іонів заліза. Сорбція іонів заліза проводилася за низьких концентрацій вихідних розчинів ($1-3 \text{ мг/дм}^3$). Як проходить процес видалення заліза за високих концентрацій не відомо.

Враховуючи можливість вилучення заліза шляхом окислення іонів Fe^{2+} до Fe^{3+} з подальшим гідролізом та висадженням отриманого гідроксиду заліза ($Fe(OH)_3$) були проведені дослідження по застосуванню різних фільтрувальних завантажень для знезалізнення води.

Для оцінки ефективності даного процесу було проведено знезалізнення води при фільтруванні її через шар гранульованого цеоліту. При концентрації заліза у воді на рівні 16 мг/дм^3 (рис.3.30) аерація відбувається за рахунок контакту з повітрям розчину протягом 10-60 хв. перед фільтруванням. Як видно з рис.3.30 ефективність очистки води від заліза в даному випадку була не висока. Ступінь вилучення заліза поступово зменшився з 59 % до 33 %. В разі застосування цеоліту модифікованого перманганатом калію ступінь вилучення на початковому етапі був вищим 97,5 % і поступово знижувався до 75 %.

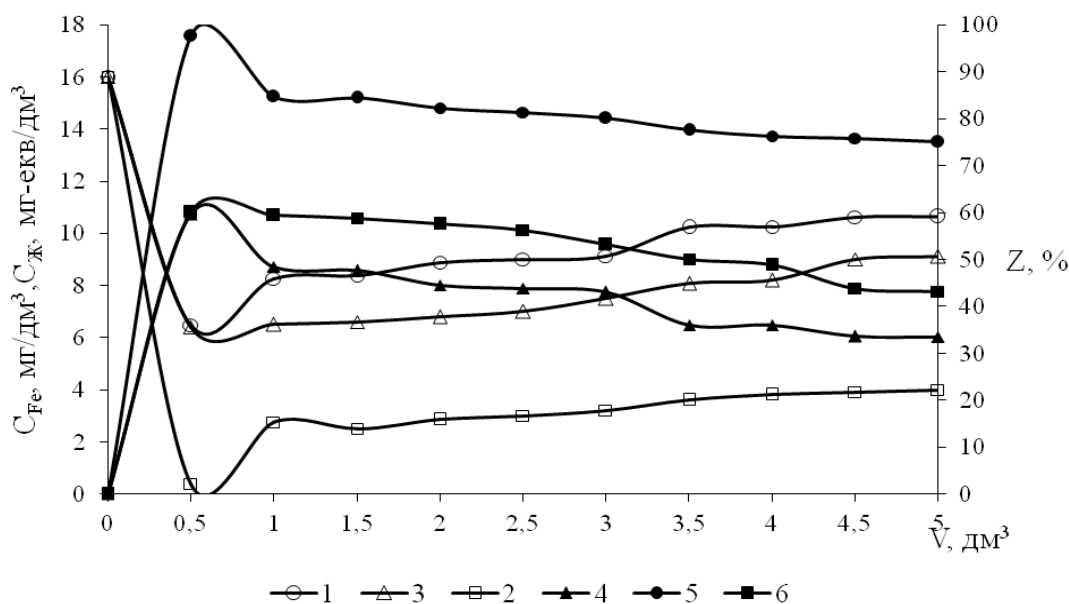
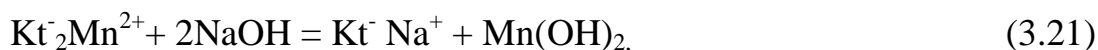


Рис.3.30. Зміна концентрацій заліза (1,2,3) у воді ($C_{Fe} = 16$ мг/дм³), ступеню вилучення заліза із води (4,5,6) від пропущеного об'єму розчину через гранульований цеоліт ($V_i=20$ см³) (1,4), цеоліт модифікований перманганатом калію (2,5), через модифікований цеоліт після промивки від осаду $Fe(OH)_3$ (3,6) (рН=7,45 – 7,85).

Підвищення ефективності можна пояснити тим, що на поверхні цеоліту обробленого перманганатом калію затримувалась певна кількість перманганату, який в подальшому при взаємодії з залізом переходив в оксид марганцю. Оксид марганцю в присутності розчиненого у воді кисню забезпечував каталітичне окислення заліза. При цьому залізо переходило в нерозчинний стан і гідроксид заліза затримувався на цеоліті, погіршуючи контакт води із поверхнею фільтрувального матеріалу. Саме цим викликане зниження ступеню очищення води в процесі фільтрування.

Промивка цеоліту зворотним током чистої води від гідроксиду заліза не призвела до відновлення його каталітичних властивостей. При застосуванні промитого цеоліту для вилучення іонів заліза ступінь знезалізнення води сягав 40-60 %. Це пов'язано із висадженням гідроксиду заліза (III) в порах цеоліту, що призводить до блокування каталітичних центрів з оксидом марганцю.

Для підвищення ефективності каталізаторів по знезалізненню води був розроблений метод модифікації катіоніту Dowex Mac-3 сполуками марганцю. При цьому катіоніт в H^+ формі переводили розчином хлориду марганцю в Mn^{2+} форму. Потім іоніт обробляли лугом та перманганатом калію, до утворення $Mn(OH)_2$ та окислення його до MnO_2 при відновленні перманганату також до MnO_2 . Іоніт, в даному випадку, переходив в Na^+ форму.



де Kt – фрагмент катіоніту.



Як видно із рис.3.31 іоніт забезпечував ефективне вилучення заліза при пропусканні розчину з концентрацією заліза 16 мг/дм^3 .

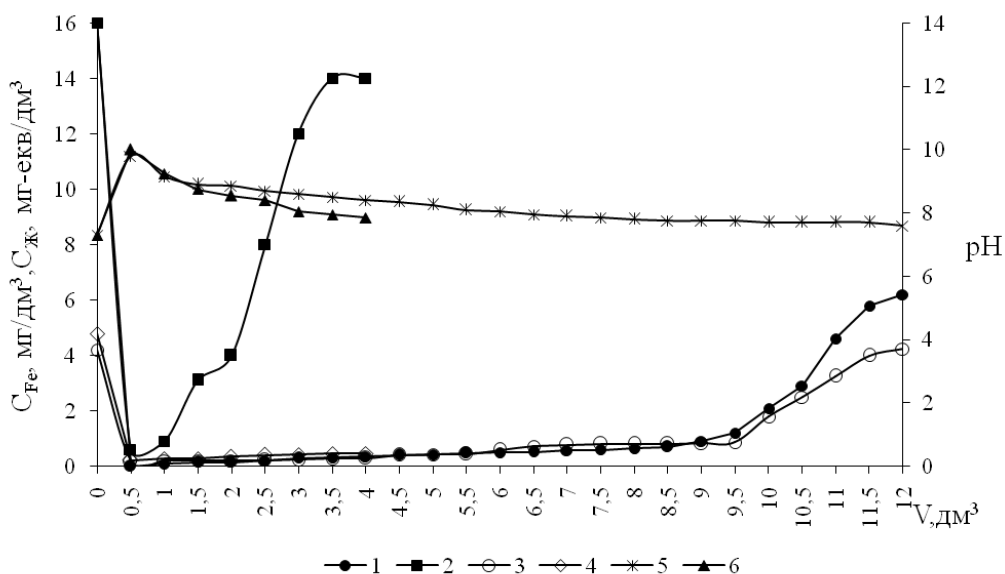


Рис.3.31. Залежність залишкової концентрації заліза (1,2), жорсткості (3,4) та рН (5,6) розчину заліза у водопровідній воді ($J=4,24 \text{ мг-екв/дм}^3$, $L = 4,12 \text{ мг-екв/дм}^3$, $pH=7,35$, $C_{Fe^{2+}}=16 \text{ мг/дм}^3$) від пропущеного об'єму через слабо-кислотний катіоніт Dowex Mac-3, модифікований сполуками марганцю ($V_i=20 \text{ см}^3$) з попередньою аерацією води (1,3,5) та в деаерованій воді (2,4,6).

При фільтруванні 4 дм^3 розчину через іоніт об'ємом 20 см^3 концентрація заліза не перевищувала $0,3 \text{ мг/дм}^3$. При цьому ступінь вилучення заліза становив 97 %. В подальшому ефективність каталізатору знижувалась по мірі забруднення його гідроксидом заліза, а також по мірі зниження рН розчину до значень менше 8. Обумовлено це тим, що при

жорсткості води на рівні 4 мг-екв/дм³ на першій стадії відбувалось пом'якшення води, що привело до переходу іоніту в кальцій - магнієву форму та до утворення в розчині гідрокарбонату натрію. Це в свою чергу забезпечує підвищення рН до 8,5-9,8, що сприяє підвищенню ефективності окислення заліза у воді. По мірі вичерпання ємності іоніту по іонам жорсткості рН падає до значень 7,8, що призводить до підвищення залишкових концентрацій заліза до 1-6 мг/дм³. Крім того, активність каталізатора суттєво падає при осадженні гідроксиду заліза в порах іонообмінного матеріалу. Промивка іоніту не призводить до суттєвого відновлення його каталітичних властивостей. Власне сам каталізатор за відсутністю кисню у воді (крив. 2, рис.3.31) має незначний запас окислювальної здатності. Лише в перших двох літрах води відмічалось зниження концентрації заліза до 0,6-0,9 мг/дм³, в подальшому спостерігалось різке підвищення залишкових концентрацій заліза у воді. Каталізатор даного типу доцільно застосовувати, при забезпеченні захисту іоніту від відкладання на його поверхні осадів гідроксиду заліза за рахунок регулювання швидкості фільтрування при пропусканні води знизу до верху. Утворені осади доцільно відділяти відстоюванням та фільтруванням на звичайних фільтрах.

Враховуючи те, що сполуки марганцю є дорогими речовинами, було розроблено спосіб модифікування іоніту сполуками заліза. Для цього іоніт в Fe²⁺ формі обробляли лугом, а далі окисником - перманганатом калію. Отриманий фільтрувальний матеріал забезпечував досить ефективне очищення води від сполук заліза. Так в водопровідній воді жорсткістю 4-4,24 мг-екв/дм³. 20 см³ фільтруючого матеріалу забезпечує зниження концентрації заліза з 15 до 0,1-0,2 мг/дм³ (рис.3.32). Ступінь вилучення заліза у цьому випадку становив 99,5-98,5 %.

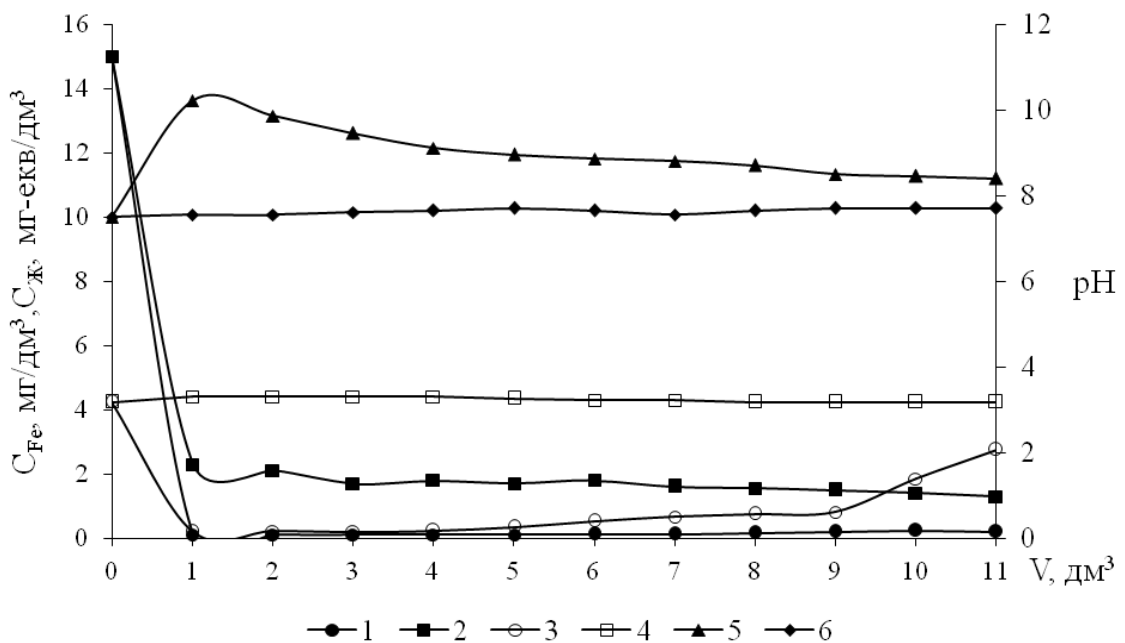


Рис.3.32 Залежність концентрації заліза (1, 2), жорсткості (3, 4) водопровідної води ($J= 4,24$ мг-екв/ дм^3 ; $L= 4,10$ мг-екв/ дм^3 ; $C_{\text{Fe}}= 15$ мг/ дм^3 ; рН=7,5) рН середовища (5, 6) від пропущеного об'єму розчину через катіоніт Dowex Mac-3 ($V_i=20\text{см}^3$) модифікований гідроксидом заліза в Na^+ (1, 3, 5) та Ca^{2+} (2,4,6) формі

При застосуванні попередньої аерації водного розчину заліза в даному випадку на поверхні іоніту утворювався ферит, який містить у своїй структурі оксид марганцю. Слід відмітити, що у даному випадку ефективність відновлення заліза залежить від рН середовища. В процесі модифікації при обробленні іоніту у Fe^{2+} формі лугом утворювався гідроксид заліза і іоніт переходив у Na^+ форму аналогічно реакції (3.21).

При фільтруванні водопровідної води, яка містить гідрокарбонат кальцію та магнію відбувається її пом'якшення із утворенням у водному розчині карбонатів і гідрокарбонатів Na , що приводить до підвищення рН середовища. При цьому для ефективного очищення води від заліза (крив.1, рис.3.32) рН води змінювався у межах 8,4-10,21. В разі, коли після модифікування катіоніт переводили в Ca^+ форму, що перешкоджало подальшій сорбції іонів жорсткості з води, рН в фільтраті був на рівні 7,5-7,7, що не відповідає необхідним значенням для ефективного відновлення заліза. В цьому випадку відмічено залишкову концентрацію заліза 1,3-2,3 мг/ дм^3 .

При цьому ступінь вилучення заліза в середньому був 90-86 %. В цілому, якщо врахувати невеликий об'єм іонообмінного матеріалу, це непоганий результат, хоча в разі коригування рН вилучення заліза є набагато кращим. Можна сподіватися, що при концентрації заліза у воді на рівні $1,2 \text{ мг/дм}^3$ даний каталізатор буде забезпечувати очищення води від заліза до допустимих значень (менше $0,2 \text{ мг/дм}^3$).

3.6. Застосування каталізаторів на основі магнетиту для знезалізнення води

Останнім часом увагу дослідників привертають нанотехнології, що володіють безперечними перевагами перед давно існуючими та традиційно застосовуваними матеріалами. Активно досліджуються високодисперсні сорбенти та каталізатори, що містять в своїй будові частки з магнітними властивостями. Такі матеріали мають широкий спектр застосування в різних областях науки та техніки зокрема, для потреб медицини, біології, екології, хімічної технології, тощо [241–243]. Підвищений інтерес викликаний присутністю незвичайних фізичних і хімічних властивостей, що пов'язаний з їх розміром та площею активної поверхні. З енергетичної точки зору зменшення розміру частинки приводить до збільшення частки поверхневої енергії в її хімічному потенціалі. Нетипові характеристики подібних частинок обумовлюються багатьма факторами, серед яких слід виділити хімічний склад, тип кристалічної решітки, форму та морфологічну будову [244, 245].

Частинки магнітних матеріалів відкривають великі перспективи для створення систем, що проявляють підвищену активність в умовах каталітичних реакцій. Одним з оптимальних матеріалів є наночастинки на основі феритів. Сорбенти на основі оксидних сполук заліза активно застосовуються в різних хімічних технологіях. Магнітно-сорбційний метод очищення води в останні роки набув значного поширення. Встановлено, що

наночастинки магнетиту (Fe_3O_4) проявляють сорбційну активність стосовно солей важких металів, нітратів та нафтопродуктів [246]. При цьому сорбційні властивості будуть залежати від розміру часток та площі їх поверхні, що в свою чергу залежить від способу синтезу магнетиту. Найпоширенішими методами отримання магнетиту є співосадження солей заліза в лужному середовищі, золь-гель метод та термічний розклад солей відповідних металів. [247]. Магнітні частинки можна отримати у вигляді магнітних рідин або суспензій, що представляють собою стабільну колоїдну систему високодисперсних частинок магнітного матеріалу в рідкому середовищі. Однією з важливих технологічних особливостей отримання магнітних рідин є захист колоїдних частинок від окислення і попередження їх агломерації в процесі отримання та зберігання. Задачу синтезу стійких і високомагнітних рідин успішно можливо рішення використовуючи методи хімічної конденсації, що засновані на з'єднанні окремих молекул або іонів розчиненої речовини в частинки колоїдних розчинів, в результаті хімічних реакцій обміну, окислення-відновлення або гідролізу [248–250].

. Тому основною метою було створення магнітного сорбенту-катализатора для очищення води від сполук заліза на основі магнетиту, а також дослідження властивостей синтезованого сорбенту.

Синтез сорбенту-катализатора проводили на основі магнетиту. Для отримання магнетиту у вигляді суспензії застосували метод осадження магнітних часток з суміші розчинів солей сульфату заліза (II) та хлориду заліза (III) в лужному середовищі. Вихід продукту розраховували при співвідношенні $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+} = 1:2$ за реакцією, що описано у розділі 2.3.5.

Першочерговою задачею було встановлення дози магнетиту необхідної для очищення води від сполук заліза для досягнення заданої якості (не більше $0,2 \text{ мг/дм}^3$ загального заліза) та часу контакту розчину з магнетитом. Дослідження свідчать що при початкових концентраціях заліза $15\text{-}30 \text{ мг/дм}^3$ необхідно не менше 24-х годин відстоювання розчину при будь яких початкових дозах магнетиту. При цьому ступінь вилучення заліза в

середньому сягав 75 % при відстоюванні протягом 4-х годин та 99 % протягом 24 годин за дози магнетиту 0,5-1 г/дм³. У випадку застосування менших доз магнетиту (100-200 мг/дм³) залишкові концентрації заліза через 4 години були рівні 10-15 мг/дм³. За низьких початкових концентрацій заліза 2-10 мг/дм³ вже після першої години контакту з магнетитом, навіть при малих його дозах (100 мг/дм³) спостерігається високий ступінь вилучення іонів заліза з розчину 85-95 %. При цьому залишковий вміст заліза знаходиться на рівні заданих параметрів 0,2-0,05 мг/дм³(табл.3.4).

Таблиця 3.4

Вплив вихідної концентрації іонів заліза та дози магнетиту на ступінь очищення води та ємність сорбенту за статичних умов

Початкова C _{Fe2+} мг/дм ³	Доза магнетиту мг/дм ³	Рівноважна C _{Fe2+} мг/дм ³			Сорбційна ємність, мг/г			Ступінь очищення, %		
		Час контакту, год								
		1	4	24	1	4	24	1	4	24
28,0	100	24,0	20,0	12,0	40,0	80,0	160,0	14,3	28,6	57,1
15,0		12,0	9,0	0,3	30,0	60,0	147,5	20,0	40,0	98,3
10,0		3,0	0,8	0,1	70,0	92,5	99,5	70,0	92,5	99,5
6,0		1,0	0,5	0,1	50,0	55,0	59,5	83,3	91,7	99,2
3,0		0,5	0,3	0,1	25,0	27,5	29,5	83,3	91,7	98,3
30,0	200	26,0	22,0	14,0	20,0	40,0	80,0	13,3	26,7	53,3
15,0		11,0	8,0	0,3	20,0	35,0	73,5	26,7	46,7	98,0
12,0		4,0	1,3	0,1	40,0	53,5	59,5	66,7	89,2	99,2
5,4		0,3	0,1	0,1	25,8	26,5	26,8	95,4	98,1	99,1
2,7		0,1	0,1	0,1	13,0	13,0	13,3	96,3	96,3	98,1
35,0	500	17,5	10,0	2,6	35,0	50,0	64,8	50,0	71,4	92,6
20,0		5,4	2,7	0,2	29,2	34,6	39,6	73,0	86,5	99,0
34,0	1000	13,5	9,5	2,0	20,5	24,5	32,0	60,3	72,1	94,1
15,0		2,1	0,9	0,1	12,9	14,1	14,9	86,0	94,0	99,3

Очевидно, процес знезалізнення води відбувався за рахунок двох факторів, а саме – сорбції та каталізу реакції окислення сполук заліза. Якщо припустити, що очищення відбувається лише за рахунок сорбції, то як видно з таблиці 3.4, сорбційна ємність зростає із зменшенням дози магнетиту та збільшенням часу контакту. У всіх випадках, незалежно від початкових концентрацій іонів заліза у розчині сорбційна ємність магнетиту зростає із

зниженням дози, проте при цьому також зменшується ступінь очищення води.

Якщо при низьких початкових концентраціях заліза застосування магнетиту було досить ефективним, то у випадку високих концентрацій необхідно додатково інтенсифікувати процес вилучення іонів заліза із води. Для насичення води киснем і уникнення ущільнення шару осаду було проведено аналогічні дослідження при постійному перемішуванні всього об'єму розчину на магнітній мішалці. Таким чином було досягнуто ефекту аерування води та збільшення площі контакту наночастинок магнетиту з іонами заліза, що забезпечило високу ефективність очищення води від іонів заліза (табл.3.5).

Таблиця 3.5

Вплив вихідної концентрації іонів заліза та дози магнетиту на ступінь очищення води та ємність сорбенту при перемішуванні розчину

Початкова $C_{Fe^{2+}}$ мг/дм ³	Доза магнетиту мг/дм ³	Рівноважна $C_{Fe^{2+}}$ мг/дм ³			Сорбційна ємність, мг/г			Ступінь очищення, %		
		1	4	24	1	4	24	1	4	24
24,0	100	8,8	0,2	0,1	152,0	238,5	239,5	63,3	99,4	99,8
12,0		0,4	0,2	0,1	116,0	118,5	119,0	96,7	98,8	99,2
5,6		0,2	0,0	0,0	54,5	56,0	56,0	97,3	100,0	100,0
2,5		0,2	0,0	0,0	23,5	25,0	25,0	94,0	100,0	100,0
24,0	200	8,0	0,2	0,1	80,0	119,3	119,5	66,7	99,4	99,6
12,0		0,4	0,0	0,0	58,3	60,0	60,0	97,1	100,0	100,0
5,0		0,1	0,0	0,0	24,8	25,0	25,0	99,0	100,0	100,0
2,3		0,1	0,0	0,0	11,3	11,5	11,5	97,8	100,0	100,0
28,0	500	4,0	0,1	0,0	48,0	55,9	56,0	85,7	99,8	100,0
12,0		0,1	0,0	0,0	23,8	24,0	24,0	99,2	100,0	100,0
5,0		0,0	0,0	0,0	10,0	10,0	10,0	100	100,0	100,0
2,0		0,0	0,0	0,0	4,0	4,0	4,0	100	100,0	100,0
26,0	1000	1,5	0,0	0,0	24,5	26,0	26,0	94,2	100,0	100,0
15,0		0,1	0,0	0,0	15,0	15,0	15,0	99,7	100,0	100,0
5,0		0,0	0,0	0,0	5,0	5,0	5,0	100	100,0	100,0
2,0		0,0	0,0	0,0	2,0	2,0	2,0	100	100,0	100,0

В цілому, слід відмітити, що на показник сорбційної ємності магнетиту впливають процеси окиснення заліза і вилучення його у вигляді гідроксиду

$\text{Fe}(\text{OH})_3$. До певної міри показник обмінної ємності є умовним показником, який враховує перехід Fe^{2+} в $\text{Fe}(\text{OH})_3$ за рахунок сорбції.

Не дивлячись на високу сорбційну здатність та ефективність вилучення іонів заліза, застосування частинок магнетиту у вигляді суспензії має свої недоліки. Так як він є дрібнодисперсним сорбентом відбувається постійне винесення частинок магнетиту з розчину та надто повільне його осадження. Одним із рішень цієї проблеми може бути стабілізація часток магнетиту за рахунок введення їх в матрицю полімерного матеріалу. В зв'язку з цим було розроблено новий метод синтезу сорбенту по типу ядро – оболонка. В якості ядра використовували катіоніт КУ-2-8, що являє собою сополімер стирола та дивенілбензола. Для отримання магнетиту в порах та на поверхні ядра попередньо проводили сорбцію іонів двовалентного та тривалентного заліза у співвідношенні 1:2. Після чого обробляли іоніт розчином лугу в заданому діапазоні рН 9-10. Отриманий таким способом сорбент мав задовільні магнітні та механічні властивості. Для визначення сорбційних властивостей синтезованого сорбенту були проведені аналогічні попереднім дослідження вилучення іонів заліза із модельних розчинів близьких до складу природної води.

Для визначення оптимального часу контакту розчину з сорбентом та об'єму сорбенту необхідного для видалення сполук заліза було розраховано ефективність та ємність сорбенту по іонам заліза.

Виходячи з отриманих даних спостерігалось значне скорочення часу контакту з сорбентом та відповідне підвищення ступеню вилучення сполук заліза. Вже на протязі першої години відстоювання було зафіксовано зниження концентрацій іонів заліза в розчині. Залишковий вміст заліза був на рівні 0,3-10 мг/дм³ при відповідних початкових концентраціях 2-25 мг/дм³, незалежно від об'єму сорбенту. А через чотири години він був на рівні 0,15-5,5 мг/дм³ (рис. 3.33).

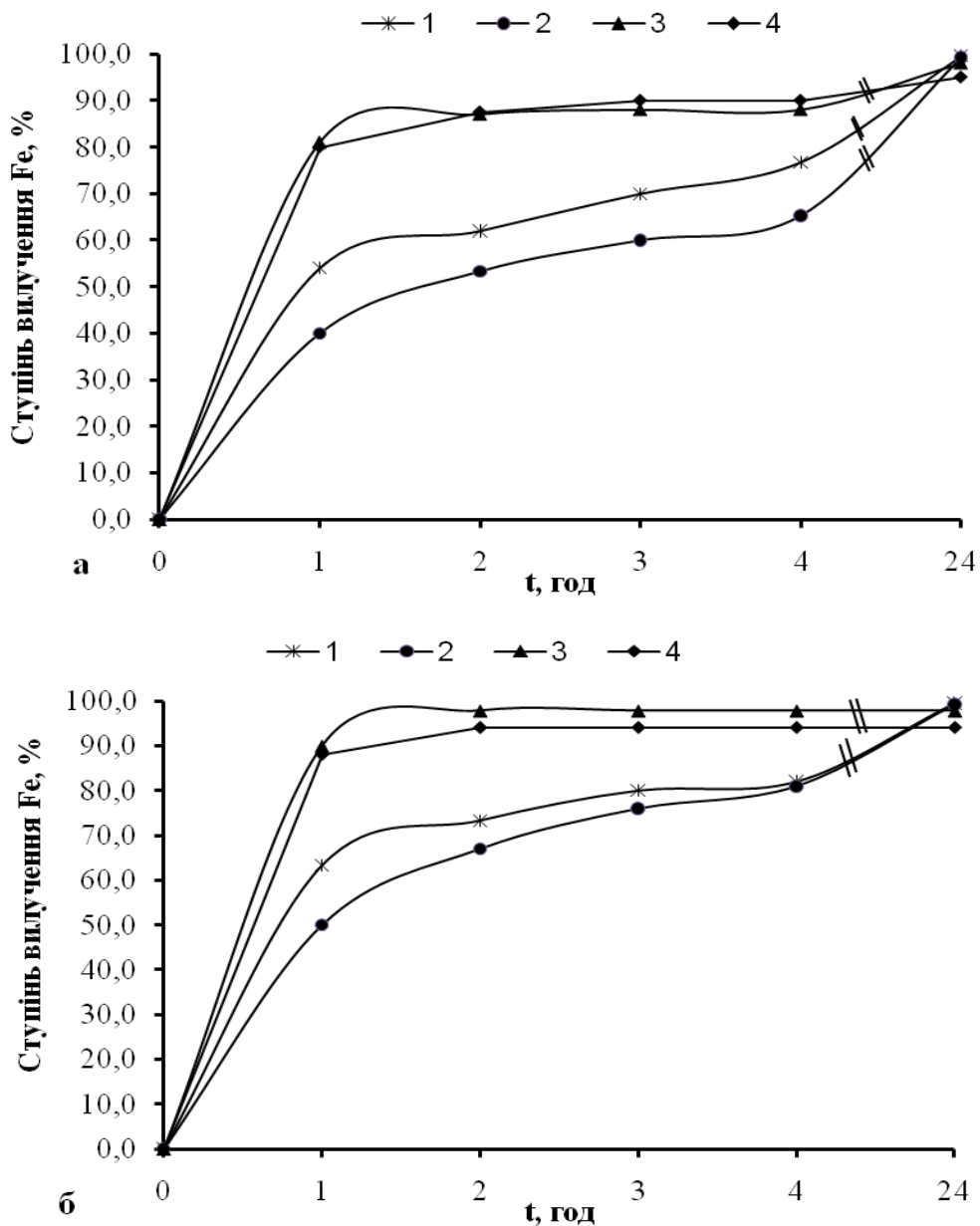


Рис.3.33. Залежність ступеню вилучення іонів заліза при початкових концентраціях, мг/дм³: 25 (1); 15 (2); 5 (3); 2 (4) від часу контакту та об'єму модифікованого магнетитом катіоніту а) 5 см³ та б) 10 см³

Загалом очевидно, що для вилучення сполук заліза з розчину при більших початкових концентраціях необхідно більший час контакту незалежно від об'єму модифікованого магнетитом катіоніту. Те ж саме спостерігали при зростанні адсорбційної ємності із підвищенням концентрації іонів заліза та часу контакту. Тобто, ступінь очищення зростає із збільшенням кількості заліза, що контактує з фіксованою кількістю сорбенту. При цьому залишкова концентрація заліза може залишатися досить

низькою. За концентрації заліза на рівні 25 мг/дм^3 досягнуто сорбційної ємності сорбенту $1,25 \text{ мг/г}$ за об'єму 5 см^3 , тоді як за концентрації заліза на рівні 2 мг/дм^3 сорбційна ємність була $0,1 \text{ мг/г}$ за того ж об'єму. Залишкова концентрація заліза в розчині в обох випадках була на рівні $0,05\text{-}0 \text{ мг/дм}^3$ (рис.3.34).

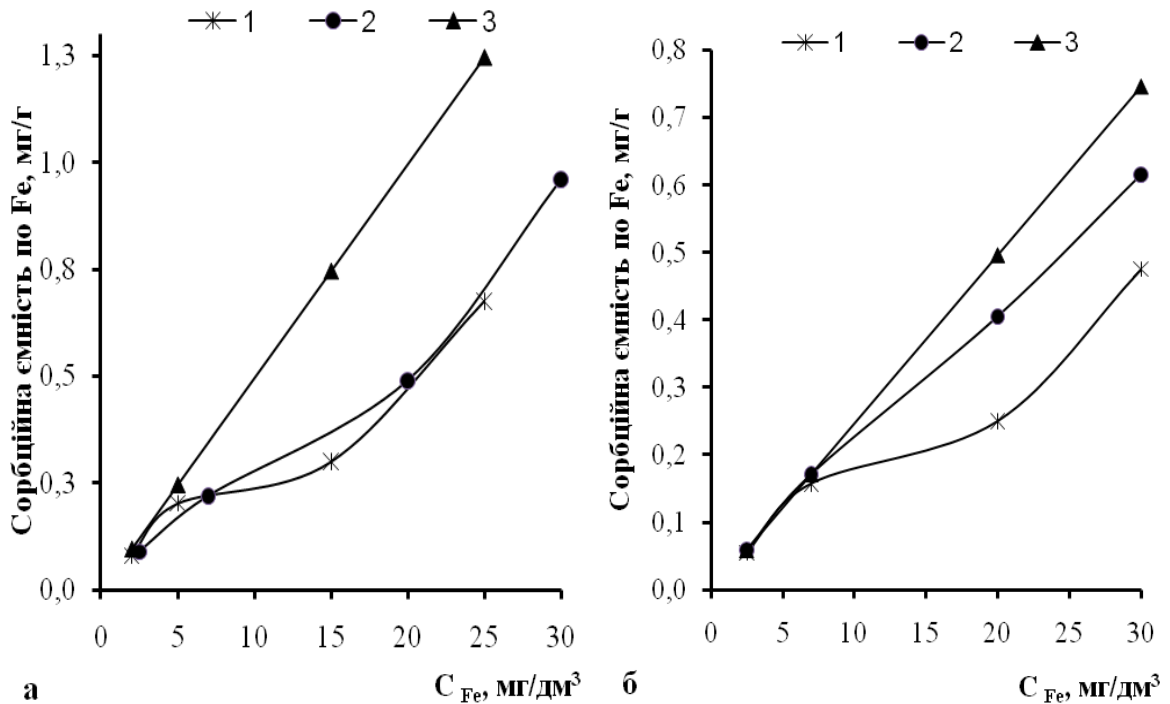


Рис.3.34. Залежність сорбційної ємності модифікованого магнетитом катіоніту за об'єму а) 5 см^3 та б) 10 см^3 від початкових концентрацій іонів заліза при різному часі контакту 1 год (1); 4 год (2); 24 год (3)

Слід відмітити, що і в даному випадку очищення води можливе за рахунок паралельного протікання трьох процесів. Окиснення заліза до трьохвалентного з послідовним гідролізом і осадженням гідроксиду заліза, за рахунок сорбції іонів заліза на катіоніті в Na^+ формі на ряду із сорбцією іонів кальцію та магнію, а також сорбції заліза на магнетиті в порах катіоніту. При цьому, магнетит відіграє одночасно роль сорбенту та каталізатора окиснення іонів заліза. Тому, приведені на рис.3.34 значення сорбційної ємності є умовними показниками розрахованими по зниженню концентрації іонів заліза у розчині за умови, що залізо сорбується на модифікованому катіоніті.

Значний вклад процесу окиснення заліза на модифікованому катіоніті в результати знезалізнення води підтверджується даними по значному підвищенню рН середовища при контакті розчину з сорбентом(рис.3.35).

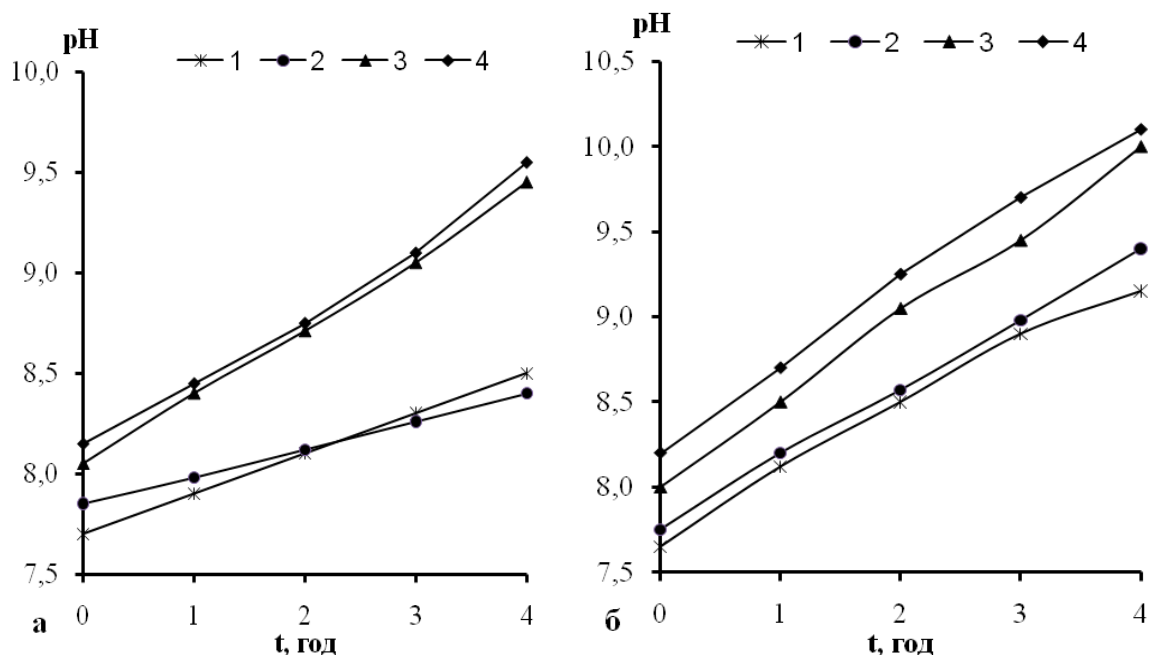


Рис.3.35. Залежність рН розчину заліза при початкових концентраціях, мг/дм³: 25 (1); 15 (2); 5 (3); 2 (4) від часу контакту та об'єму модифікованого магнетитом катіоніту а) 5 см³ та б) 10 см³

В даному випадку підвищення рН в концентрованих розчинах з 7,7 до 8,5-9,5 та в розведених розчинах з 8,2 до 9,5-10,1 відбувається за рахунок сорбції іонів кальцію та магнію на катіоніті в Na⁺ формі та утворення гідрокарбонату натрію, який є лужним реагентом. Разом з цим відомо, що при рН вищих 7,5 процеси окиснення заліза прискорюються. Тому в даному випадку значна швидкість знезалізнення на початковому етапі можлива як за рахунок сорбції так і за рахунок окиснення при підвищенні рН та вільному контакті з повітрям.

При застосуванні магнетиту в процесах знезалізнення природних вод відбувається значне прискорення видалення сполук заліза. За низьких концентрацій заліза зниження його вмісту до рівня ГДК досягається за 4 години при дозі 100 мг/дм³ та за 1 годину при дозі 200 мг/дм³. За високих концентрацій ефективно знезалізнення відбувається при дозі магнетиту

500-1000 мг/дм³. Для покращення технологічних параметрів процесу знезалізнення води було розроблено спосіб модифікації катіоніту КУ-2-8 сполуками заліза з отриманням сорбенту модифікованого магнетитом. Встановлено, що застосування такого катіоніту значно прискорює процес очищення води від сполук заліза. Обумовлено це сорбційною та каталітичною властивістю сорбенту, який забезпечує вилучення заліза на 50-90 % за 1 годину.

3.7. Визначення ефективності локальної установки знезалізнення води на основі каталітичного завантаження

При низькій якості води в міських водопроводах задоволення потреб населення в якісній питній воді забезпечується в основному за рахунок локальних станцій очищення та доочищення водопровідної води, а також при використанні води з артезіанських свердловин. При цьому актуальною залишається проблема забезпечення населення питною водою високої якості з одночасним зменшенням витрат на її підготовку та підвищення якості очищеної води. Дані проблеми можливо вирішити за рахунок впровадження нових технологій очищення природних вод та удосконалення технічних засобів підготовки води, які використовуються для питних потреб.

Найбільш поширеними при знезалізненні є кілька типів фільтрів, що можуть відрізнятися за конструктивними особливостями, швидкістю фільтрування та видом фільтруючого матеріалу [251]. Аналіз традиційних технологій знезалізнення води показує, що найбільш поширеним та простим методом є окислення сполук заліза з подальшим фільтруванням. При цьому фільтрувальне завантаження з каталітичними властивостями прискорює перехід $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ з подальшим затриманням колоїдів $Fe(OH)_3$ та $Fe(OH)_2$ в товщі самого завантаження. В якості каталітичних завантажень використовують природні матеріали (цеоліт, доломіт, кварцевий пісок, глини) на яких нанесена каталітична плівка зі сполук марганцю. Для

отримання стабільних результатів вихідна вода повинна містити концентрацію заліза до 3 мг/дм³ та рН на рівні 8-8,5. Недоліками відомих фільтрувальних завантажень на природній основі є швидке стирання поверхні та необхідність поновлення каталітичної плівки за рахунок обробки матеріалу перманганатом калію [252].

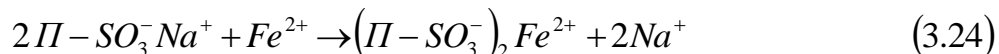
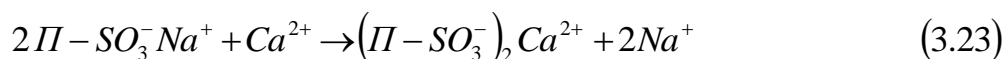
При очищенні води добре себе зарекомендував магнетит, відомий як суміш оксидів заліза II та III. Також останнім часом часто використовують пінополістирольні фільтри для вилучення сполук заліза та марганцю із води. На основі аналізу існуючих перспективних методів очищення води було запропоновано комбіновану схему знезалізнення та змодельовано її роботу при зміні різних параметрів. Для цього було синтезовано магнітний сорбент для вилучення сполук заліза із води.

Магнітні полімерні нанокомпозитні сорбенти представлені на основі полімерної матриці в яку включені наночастки оксидів заліза. Основною ціллю їх створення є суміщення декількох компонентів з їх особливими властивостями в один матеріал. Було розроблено метод синтезу сорбенту на основі поєднання наночасток магнетиту та полімерної смоли. В якості смоли використовували катіоніт КУ-2-8, що являє собою сополімер стиролу та дивінілбензолу. Для отримання магнетиту в порах та на поверхні катіоніту попередньо проводили сорбцію іонів двовалентного та тривалентного заліза у співвідношенні 1:2. Детально методику отримання сорбенту було описано в розділі 2.3.3. Отриманий таким способом сорбент мав задовільні магнітні та механічні властивості.

З метою досліджень процесу очищення води від сполук заліза за допомогою каталітичного сорбенту в динамічних умовах була змонтована експериментальна установка описана в розділі 2.3.7. На першому етапі в якості каталітичного матеріалу було використано катіоніт КУ-2-8 на поверхні якого нанесено наноплівку магнетиту. Для вловлення осаду та доочищення води від залишкових концентрацій заліза на другому етапі використовували фільтр з пінополістирольним завантаженням.

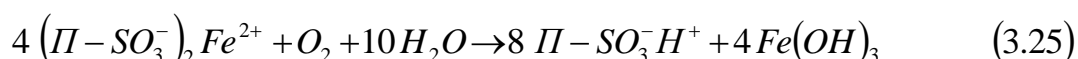
Для визначення оптимальної швидкості фільтрування води через фільтр заповнений каталітичним сорбційним завантаженням на основі іонообмінної смоли та магнетиту, пропускали модельний розчин близький за складом до природньої води. Початкові параметри були такими: $C_{Fe^{2+}}=10$ мг/дм³, рН=6,65, жорсткість 4,5-5,5 мг-екв/дм³; лужність 4,45-5,3 мг-екв/дм³.

При фільтруванні розчину заліза (II) через модифікований катіоніт відбувається сорбція іонів заліза на магнетиті та їх взаємодія із сорбованими на магнетиті іонами кисню і окисленням до іонів заліза (III). При цьому за рахунок сполук двовалентного та тривалентного заліза відбувається регенерація магнетиту та включення оксидів заліза (II) та (III) в кристалічну решітку магнетиту. Таким чином відбувається активована адсорбція іонів заліза. Крім плівки, сформованої на поверхні катіоніту іони заліза, наряду з іонами кальцію сорбуються за рахунок іонного обміну відповідно реакцій:



де P – залишок сополімеру стиролу та дивенілбензолу.

Після цього сорбовані на катіоніті іони заліза можуть окислюватися та гідролізувати з утворенням шару осаду Fe(OH)₃:



В подальшому при взаємодії з гідрокарбонатом натрію катіоніт переходить в Na⁺ форму і може надалі сорбувати іони заліза та кальцію.

Сформований осад пришвидшує процес знезалізнення води. Фільтроцикл буде тривати до підвищення критичного рівня опору в фільтрувальній установці, в зв'язку з накопиченням осаду в товщі фільтру. На швидкість процесу також впливає об'єм каталізатора, крупність зерен, швидкість фільтрування та вміст заліза у вихідній воді. Для оцінки впливу осаду гідроксиду заліза було розраховано питому брудоміскість фільтру, що показує кількість осаду Fe(OH)₃ на 1 м² його площі (рис.3.36).

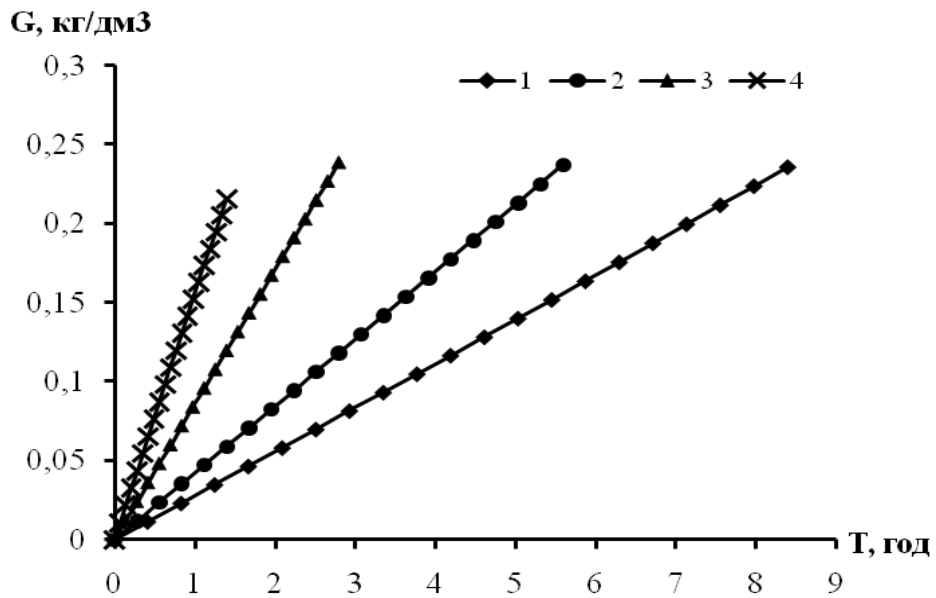


Рис.3.36. Залежність питомої брудомісткості фільтра від часу фільтрування при різних швидкостях фільтрування води: 1,5 (1); 2,25 (2); 4,5 (3); 9 (4) м/год

З графіку видно, що при збільшенні швидкості фільтрування води збільшується показник брудомісткості фільтру, тобто швидше накопичується осад в шарі фільтрувального завантаження. Для уточнення було розраховано швидкість утворення фільтрувального шару (рис.3.37).

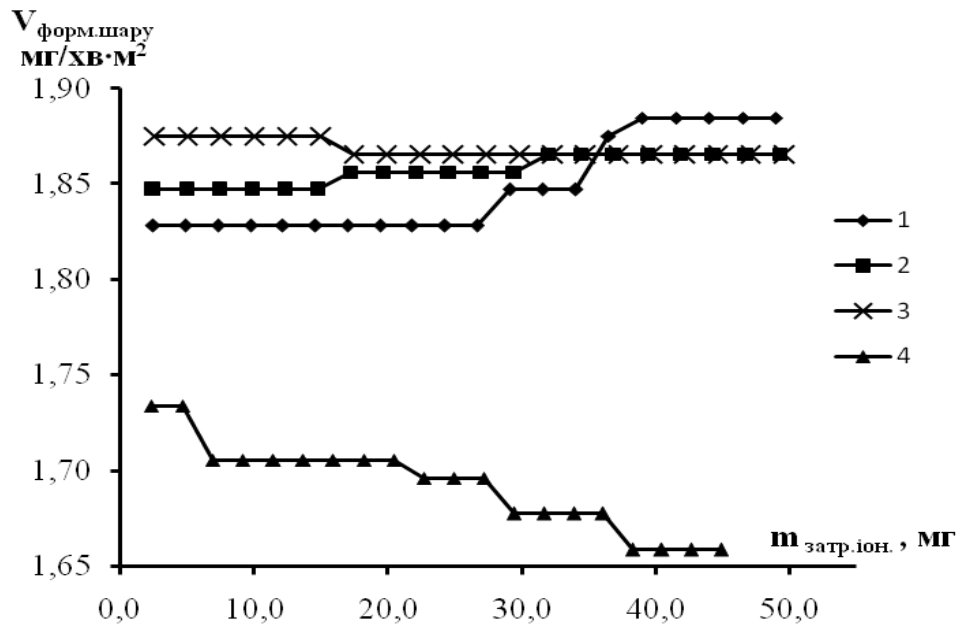


Рис.3.37. Залежність швидкості утворення шару осаду від маси затриманих іонів заліза при різних швидкостях фільтрування води: 1,5 (1); 2,25 (2); 4,5 (3); 9 (4) м/год

Виходячи з отриманих залежностей можемо сказати, що зі збільшенням швидкості фільтрування зменшується швидкість утворення плівки. За швидкості фільтрування 1,5 та 2,25 м/год спостерігається декілька етапів накопичення осаду зі збільшенням швидкості його утворення, а при швидкостях 4,5 та 9 м/год спостерігається зворотній ефект, при збільшенні шару осаду швидкість його утворення зменшується. Таким чином навіть при утворенні каталітичної плівки за великих швидкостей фільтрування іони заліза не повністю окислюються та гідролізують, що призводить до зниження ефективності знезалізнення води та підвищення залишкових концентрацій.

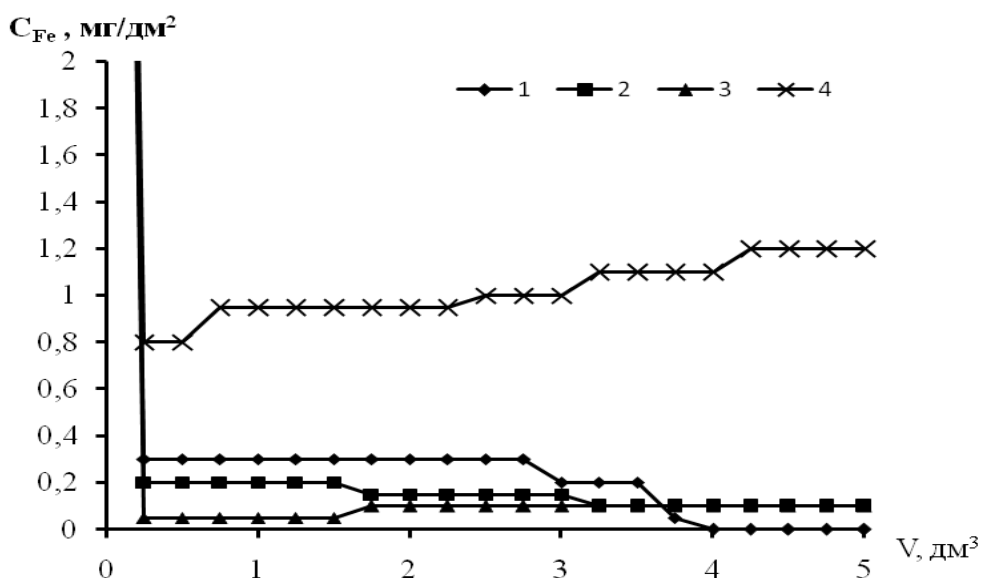


Рис.3.38. Залежність залишкової концентрації загального заліза від об'єму пропущеного розчину при різних швидкостях фільтрування: 1,5 (1); 2,25 (2); 4,5 (3); 9 (4) м/год

Як видно з рис.3.38, при швидкостях фільтрування 1,5-4,5 м/год залишкові концентрації по іонам заліза не перевищують 0,2 мг/дм³, проте зі збільшенням швидкості вони різко зростають до 1-1,2 мг/дм³. Очевидно це пов'язано з кінетичними факторами, коли швидкість окиснення заліза нижча за швидкість його знаходження на поверхню сорбенту. Слід відмітити, що зі збільшенням профільтрованого об'єму води при швидкості фільтрування до 4,5 м/год, спершу деякий час залишкові концентрації були вищими, а потім

знизилися практично до нуля. Очевидно, що з часом площа каталітичної плівки зростає, що забезпечує підвищення швидкості окиснення заліза.

На утворення каталітичної плівки на поверхні фільтрувального завантаження з шару осаду впливає також рН середовища. Чим вище рН тим швидше проходить стадія гідролізу окисненого заліза до $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Враховуючи, що в основі фільтрувального завантаження лежить катіоніт в Na^+ формі, показники рН спочатку фільтроциклу були в межах 9,5-8,5 не залежно від швидкості фільтрування. Обумовлено це тим, що наряду з видаленням сполук заліза із води на іоніті відбувалася сорбція іонів жорсткості внаслідок чого жорсткість води змінювалася з 4,5-5,2 до 0,2-0,5 мг-екв/дм³, за рахунок чого в розчин виділяються іони Na^+ з утворенням NaHCO_3 та відбувалося підлуження. При цьому найбільша ефективність знезалізнення спостерігалася до моменту зниження рН до 7,5-7,0(рис.3.39).

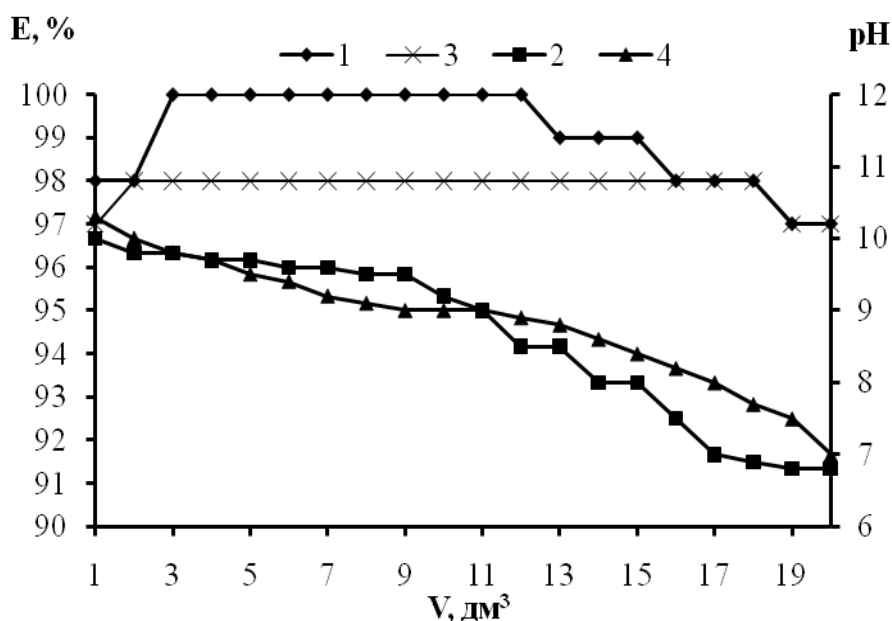


Рис.3.39. Зміна ефективності знезалізнення води (1;3) та рН (2;4) середовища від об'єму пропущеного розчину до (1;2) та після регенерації (3;4)

Обумовлено це частково зниженням швидкості іонообмінної сорбції заліза при переході іоніту в Ca^{2+} , Mg^{2+} форму, а частково зниженням рН середовища, що сповільнює процес окиснення заліза на поверхні магнетиту.

Активність каталізатора легко відновлюється при обробці його 10 % розчином хлориду натрію в кількості 5 об'ємів розчину на 1 об'єм іоніту. Як видно з рис.3.39 ефективність окиснення на відновленому каталізаторі така ж висока, як і в свіже приготовленому. Фільтрувальне завантаження має брудомісткість, яку при вибраних об'ємах розчину не було вичерпано.

Для оцінки окислювальної здатності катіоніту КУ-2-8 модифікованого магнетитом та усунення впливу іонів жорсткості, були проведені дослідження по знезалізненню води на даному катіоніті в Ca^{2+} формі. Для цього свіже приготований катіоніт КУ-2-8 з магнетитом, що знаходиться в Na^+ формі обробили 10-ти % розчином солі хлориду кальцію. Після чого повторно були проведені дослідження по вилученню іонів заліза на пілотній установці (рис.3.40). Початкова концентрація заліза становила 10 мг/дм^3 , концентрація іонів кальцію $4,8\text{--}4,9 \text{ мг-екв/дм}^3$ та рН розчину $6,4\text{--}6,5$.

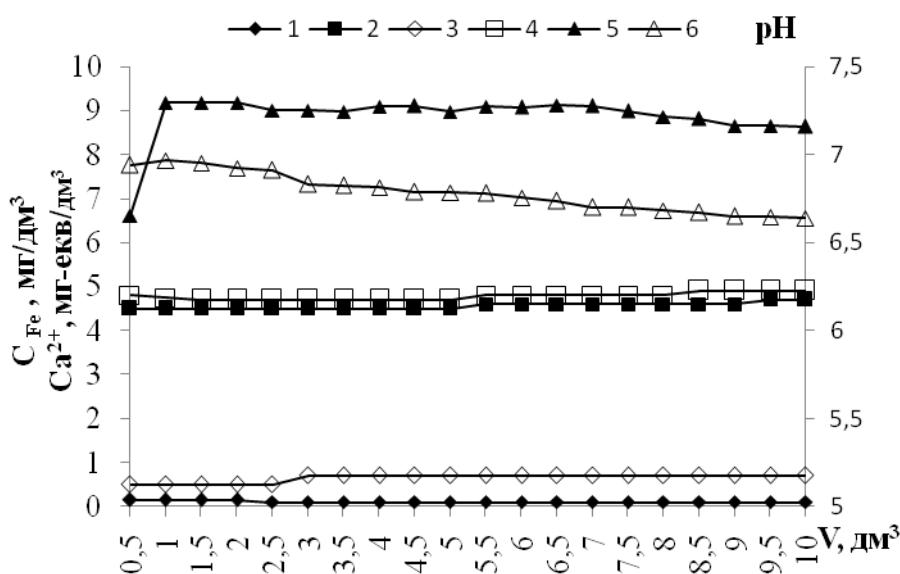


Рис.3.40. Залежність залишкової концентрації загального заліза (1;3), іонів кальцію (2;4) та рН (5;6) від об'єму пропущеного розчину при швидкості фільтрування: 2,0 (1;2;5) та 5,0 (3;4;6) м/год

Як видно з рис.3.40, при швидкості фільтрування 2,0 м/год залишкові концентрації по іонам заліза не перевищують $0,1 \text{ мг/дм}^3$, проте зі збільшенням швидкості до 5,0 м/год вони зростають до $0,5\text{--}0,7 \text{ мг/дм}^3$. При

цьому відсутня сорбція іонів кальцію, концентрація якого була постійною та не змінювалася. Також було відмічено не значне підвищення рН середовища від початкових значень, що становило 7,2-6,5. Ефективність вилучення іонів заліза з води сягала 99 % при швидкості фільтрування 2,0 м/год та 94 % при – 5,0 м/год .

Очевидно, що окиснення іонів заліза проходить в більшій мірі в результаті каталітичної дії сорбенту КУ-2-8 модифікованого магнетитом, а не за рахунок підвищення рН середовища внаслідок вивільнення іонів Na^+ або іонообмінного зв'язування іонів заліза. Так як було повністю виключений вплив лужного середовища, що утворюється в процесі фільтрування можемо судити про ефективність знезалізнення лише за рахунок швидкості фільтрування та самого фільтрувального матеріалу.

Також експериментально було досліджено окисні властивості фільтра після регенерації (рис.3.41). Регенерацію проводили 10-ти % розчином хлориду натрію. Початкові умови знезалізнення води були такими ж, як і в попередньому випадку.

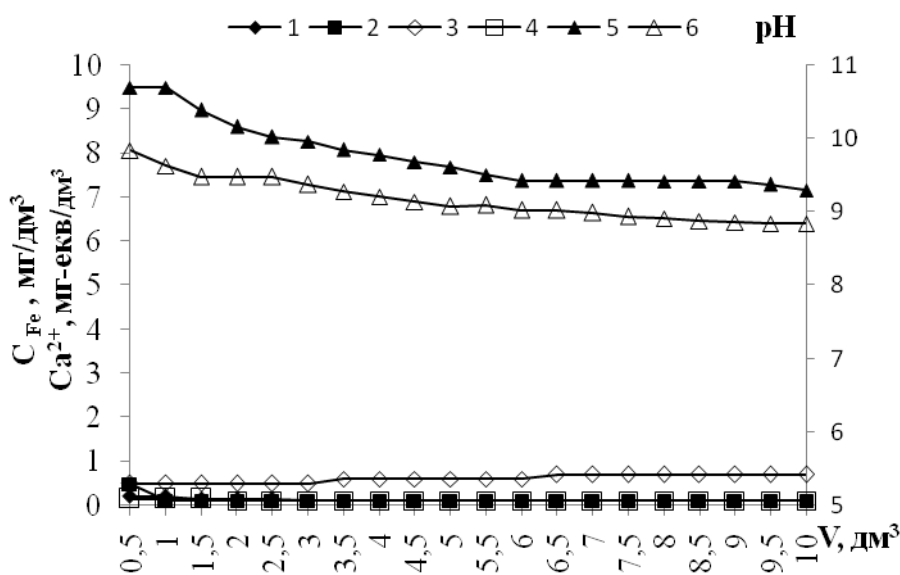


Рис.3.41. Залежність залишкової концентрації загального заліза (1;3), іонів кальцію (2;4) та рН (5;6) від об'єму пропущеного розчину при швидкості фільтрування: 2,0 (1;2;5) та 5,0 (3;4;6) м/год

Ефективність знезалізнення після повторної регенерації не змінилася та була на рівні 99 % при швидкості фільтрування 2,0 м/год та 95 % за швидкості фільтрування 5,0 м/год. При цьому залишкові концентрації заліза становили 0,1 мг/дм³ та 0,6 мг/дм³ відповідно.

Попередні дослідження проводилися за початкових концентрацій іонів заліза 10 мг/дм³, тому було вирішено провести знезалізнення води на каталітичному фільтрі КУ-2-8 модифікованому уїй магнетитом в Ca²⁺ формі при менших концентраціях іонів заліза у воді та середній швидкості фільтрування 2 м/год (рис.3.42).

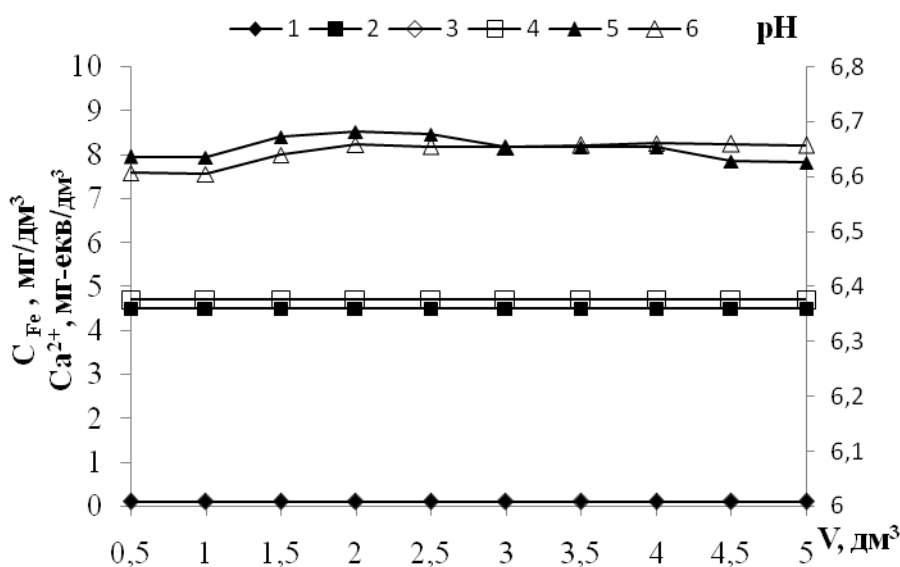


Рис.3.42. Залежність залишкової концентрації загального заліза (1;3), іонів кальцію (2;4) та рН (5;6) від об'єму пропущеного розчину при початкових концентраціях іонів заліза 5,0(1;2;5) та 1,0(3;4;6) мг/дм³

Виходячи з отриманих даних приведених на рис. 3.42 видно, що як і в попередніх випадках, залишкові концентрації іонів заліза не перевищували 0,1 мг/дм³. При цьому зміна рН середовища була незначною та становила 6,6 – 6,7 за початкових рН на рівні 6,42 – 6,45.

Висновки до розділу 3

1. Досліджено процеси окислення заліза (II) в артезіанській та дистильованій воді. Ступінь окислення заліза при його концентраціях від 1 до 30 мг/дм³ залежить від часу контакту води з повітрям та реакції середовища. При початкових значеннях рН розчинів заліза вище 7,5 спостерігається повне окислення заліза протягом доби, незалежно від його концентрації. Визначено кінетичні залежності процесів окислення в розчинах приготованих на артезіанській та дистильованій воді. Дані процеси переважно описуються рівняннями 1-го порядку при концентраціях 1-10 мг/дм³ та при концентраціях 15-30 мг/дм³ процес описується кінетичними рівняннями 2-го порядку.

2. Проведено оцінку ефективності іонообмінного вилучення іонів заліза з води, як окремо, так і в присутності іонів жорсткості. Встановлено, що при концентраціях 0,5 та 25 мг/дм³ по іонам заліза катіоніти КУ-2-8 та Dowex MAC-3 в кислій і сольовій формах сорбують іони заліза із води в присутності іонів жорсткості з досягненням зниження концентрації заліза до 0,05 – 0,20 мг/дм³ та зниженням іонв жорсткості з 4,4 до 0,15 мг-екв/дм³. Катіоніт КУ-2-8 в Ca²⁺ формі сорбує іони заліза, в цьому випадку обмінна динамічна ємність іоніту до проскоку іонів заліза складає 172 мг-екв/дм³.

3. Вивчено процеси одночасного вилучення іонів жорсткості та заліза за допомогою суміші сильнокислотного катіоніту КУ-2-8 в Na⁺ формі та слабокислотного катіоніту Dowex MAC-3 в H⁺ формі при різних об'ємних співвідношеннях. Залишкова жорсткість в середньому становила 0,7 мг-екв/дм³, вміст заліза не перевищував 0,25 мг/дм³ та рН розчину не вище 6,8.

4. Визначено умови очищення води від іонів заліза на суміші катіоніту КУ-2-8 в Na⁺ формі та аніоніту АВ-17-8 в ClO₂⁻ формі. Показано, що дана суміш забезпечує ефективне знезалізнення та пом'якшення води. Залишкові концентрації іонів заліза та жорсткості в середньому становили 0,05 мг/дм³ та

0,1 мг-екв/дм³ відповідно за початкових концентрацій 15мг/дм³ та 4,4 мг-екв/дм³. Значення рН очищеної води був на рівні 7,1 – 8,1.

5. Встановлено, що високої ефективності очищення води від іонів заліза можна досягти при фільтруванні її через аніоніт АВ-17-8 в змішаній ClO_2^- , CO_3^{2-} та OH^- формі. При цьому ефективність знезалізнення води за рахунок використання хлорат аніонів зростає із збільшенням об'єму іоніту. Залишкові концентрації активного хлору легко видаляються після фільтрування води через активоване вугілля. За високих концентрацій іонів заліза 60-120 мг/дм³ ефективність його окиснення при фільтруванні води через аніоніт АВ-17-8 в змішаній $\text{ClO}_2^-/\text{OH}^-$ формі визначається значеннями рН середовища ($\text{pH} \geq 7$).

6. Встановлено, що у випадку застосування цеоліту модифікованого перманганатом калію концентрація іонів заліза знизилась до 0,4-4 мг/дм³. При застосуванні катіоніту Dowex Mac-3 модифікованого сполуками марганцю концентрація заліза в очищеній воді не перевищувала 0,2 мг/дм³, в подальшому ефективність каталізатора знижувалась по мірі забруднення його гідроксидом заліза. При застосуванні модифікованого катіоніту Dowex Mac-3 сполуками заліза забезпечувалося зниження концентрації заліза з 15 до 0,1-0,2 мг/дм³ на протязі довгого часу.

7. Досліджено застосування магнетиту в процесах знезалізнення природних вод. За низьких концентрацій заліза зниження його вмісту до рівня ГДК досягається за 4 години при дозі 100 мг/дм³ та за 1 годину при дозі 200 мг/дм³. За високих концентрацій ефективно знезалізнення відбувається при дозі магнетиту 500-1000 мг/дм³. Для покращення технологічних параметрів процесу знезалізнення води було розроблено спосіб модифікації катіоніту КУ-2-8 сполуками заліза з отриманням сорбенту модифікованого магнетитом. Встановлено, що застосування такого катіоніту значно прискорює процес очищення води від сполук заліза. Обумовлено це сорбційною та каталітичною властивістю сорбенту, який забезпечує вилучення заліза на 50-90 % за 1 годину.

8. Досліджено роботу пілотної установки по знезалізненню води, що включає каталітичний сорбент на основі магнетиту та іонообмінної смоли. Спостерігалось зниження концентрацій залишкового заліза до $0,3 \text{ мг/дм}^3$ в очищеній воді. Ефективність вилучення заліза на каталітичному фільтрі зростає при рН середовища вище значень 7,5. Визначено, що оптимальними швидкостями фільтрування є $1,5-4,5 \text{ м/год}$, при яких відбувається рівномірне накопичення осаду в товщі фільтрувального завантаження, що призводить до ефективного окиснення іонів заліза та подовженню фільтроциклу.

РОЗДІЛ IV

ІНТИНСИФІКАЦІЯ ПРОЦЕСІВ ОЧИЩЕННЯ ВОДИ ВІД ІОНІВ МАРГАНЦЮ

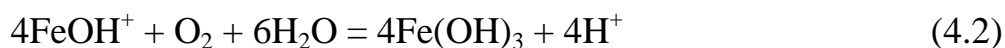
Проблема очищення води від іонів марганцю є досить складною. Не дивлячись на великий об'єм опублікованих результатів досліджень за даним напрямком [85 – 90], описаних технологічних процесів [91 – 101], в тому числі каталітичних методів очищення води від іонів Mn^{2+} [102 – 105], проблема в значній мірі залишається не вирішеною. Обумовлено це тим, що вилучення іонів марганцю з води сорбційними [200,201], іонообмінними [206, 207], мембранними [215, 216], методами проходить недостатньо ефективно. Особливо в присутності іонів жорсткості концентрація яких в природних водах, як правило, набагато вища за концентрацію іонів марганцю та заліза. Це призводить до значного зниження ємності сорбентів та іонообмінних матеріалів по іонах марганцю і заліза, а також до зниження селективності мембран за іонами даних металів. Більше того сполуки кальцію, в процесі фільтрування, відкладаються на поверхні мембрани призводять до різкого скорочення терміну їх експлуатації та зниження продуктивності. Утворені в процесі очищення води сполуки заліза(III) отруюють сорбенти та іоніти, блокуючи їх пори, за рахунок чого знижується їх сорбційна та обмінна ємність.

Слід відмітити, що сорбційні, іонообмінні, а особливо мембранні методи є досить дорогими з обмеженою продуктивністю. Тому більш перспективними є окислювальні методи очищення води від іонів марганцю. Проте, якщо навіть окислення іонів заліза у природній воді проходить не завжди досить ефективно, то окиснення іонів марганцю є іще складнішою проблемою. Відомо, що іони Mn^{2+} в аерованому водному середовищі окислюються в десятки – сотні тисяч разів повільніше за іони Fe^{2+} [72].

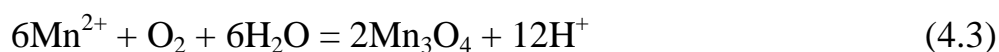
Виходячи з розрахунків Дж. Хема [77] автокаталітична реакція окиснення марганцю киснем відбувається відповідно до рівняння (4.1).

$$d[\text{Mn(II)}]/dt = -k_0[\text{Mn}^{2+}] + k_1[\text{Mn}^{2+}][\text{O}_2][\text{OH}^-]^2 \quad (4.1)$$

Відповідно до термодинамічних розрахунків, якщо в аерованій воді знаходяться одночасно у мікрограммових кількостях (5–6 мкг/дм³) іони Mn^{2+} і Fe^{2+} , то вони будуть окиснюватися і гідролізуватися у водному середовищі за такими реакціями:



$$K_{\text{Fe}} = [\text{H}^+]/[\text{FeOH}^+]^4[\text{O}_2] = 10^{49,09};$$



$$K_{\text{Mn}} = [\text{H}^+]/[\text{Mn}^{2+}]^6[\text{O}_2] = 10^{36,54}$$

Оскільки константа $K_{\text{Fe}} > K_{\text{Mn}}$, то окиснення і гідроліз заліза протікає набагато швидше, ніж марганцю.

Швидкість окиснення іонів Mn^{2+} зростає з підвищенням рН середовища, концентрації кисню та температури середовища. Проте у водному середовищі при температурі до 30 °С, $\text{pH} \leq 9$ та розчинності кисню до 10 мг/дм³ швидкість окислення марганцю є дуже низькою. Тому для інтенсифікації процесів окислення іонів Mn^{2+} нами було вивчено процеси окислення та осадження сполук марганцю при зміні параметрів водних середовищ, розробці та використанні нових каталізаторів, при використанні окисних реагентів.

4.1. Залежність ефективності окислення іонів марганцю(II) від часу та реакції середовища

На першому етапі досліджень використовували розчини сульфату марганцю у дистильованій та водопровідній воді з концентраціями від 1,2 до 20 мг/дм³. Реакція середовища в модельних розчинах у дистильованій воді була на рівні $\text{pH}=4,57-5,54$ на початку процесу і сягала 6,0-6,1 через добу. У водопровідній воді рН зростав від 7,51-7,61 до 8,12-8,28 через добу відстоювання розчинів. Як видно з рис. 4.1 та 4.2 протягом 24-х годин

відстоювання розчинів при вільному контакті з повітрям, суттєвого окислення та видалення іонів Mn^{2+} не спостерігалось.

Незначне зниження концентрації іонів марганцю у дистильованій воді спостерігалось за вихідних концентрацій на рівні 1,5 та 4,8 мг/дм³.

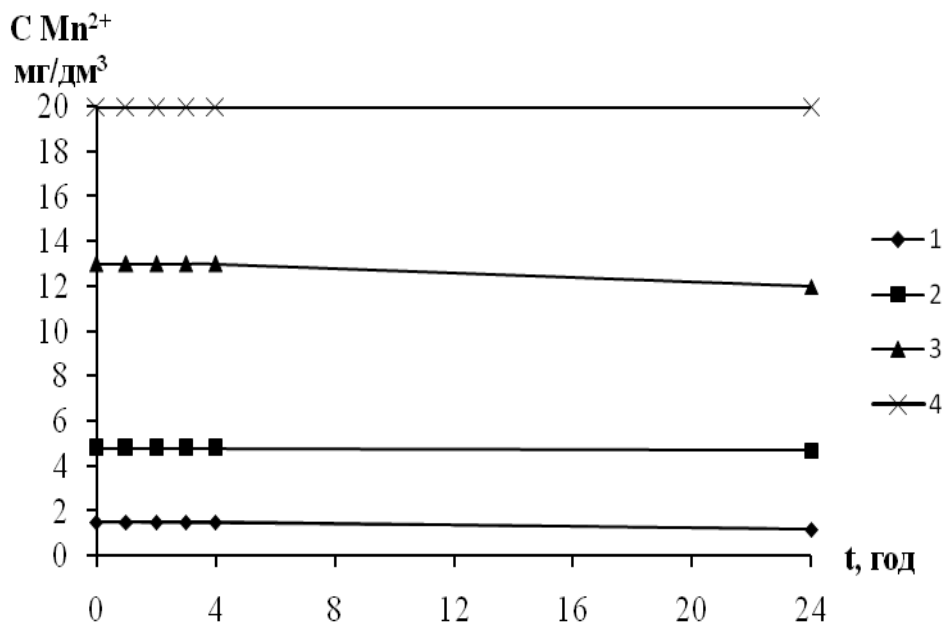


Рис.4.1. Зміна концентрації марганцю (II) у розчині приготованому на дистильованій воді від часу відстоювання при початкових концентраціях, мг/дм³: 1,5 (1); 4,8 (2); 13 (3); 20 (4) та при зміні рН (початкових-кінцевих): 4,57 – 6,15 (1); 5,01 – 6,18 (2); 5,07 – 5,99 (3); 5,45 – 6,11 (4)

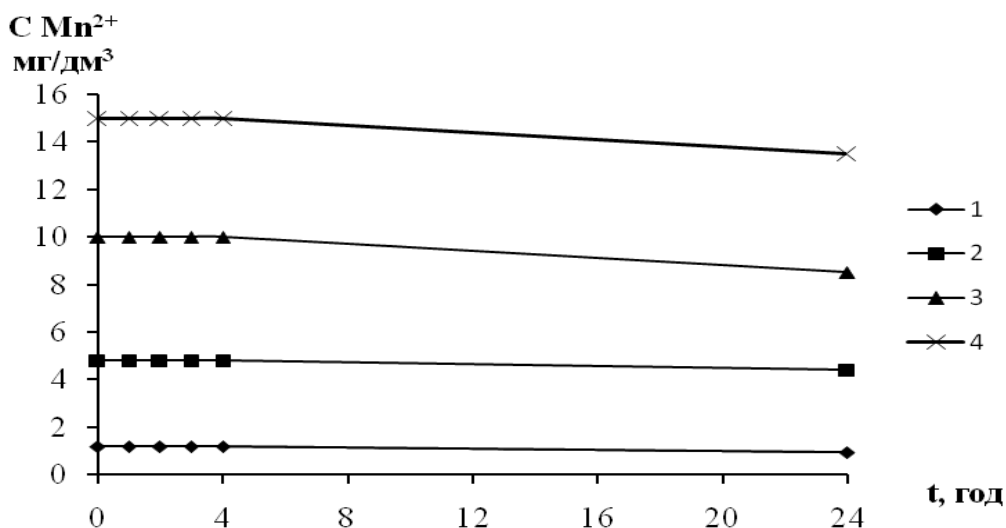


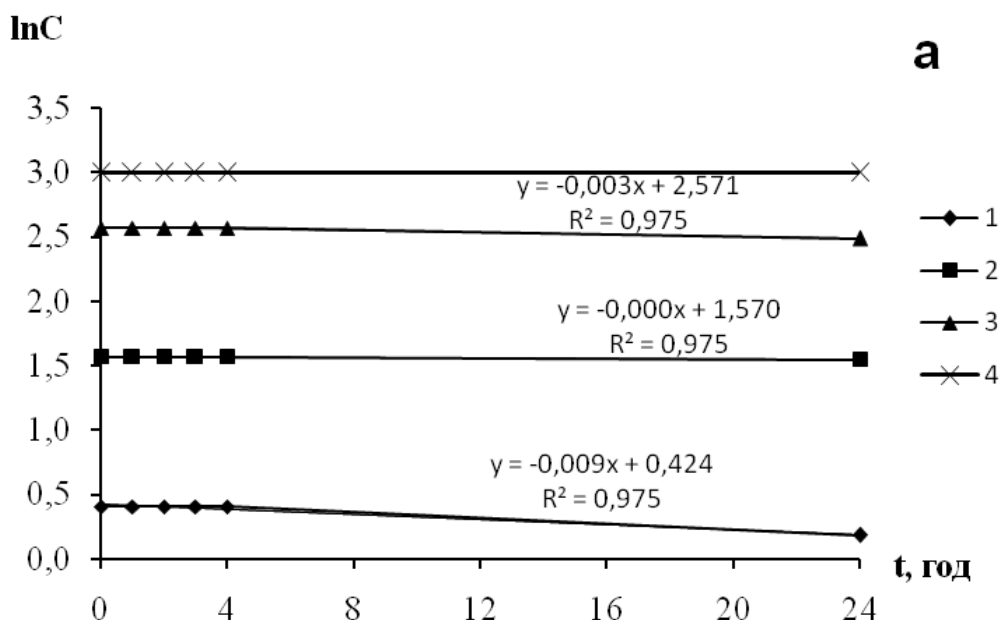
Рис.4.2. Зміна концентрації марганцю (II) у розчині приготованому на водопровідній воді від часу відстоювання при початкових концентраціях, мг/дм³: 1,2(1); 4,8(2); 10(3); 15(4) та при зміні рН (початкових-кінцевих): 7,51 – 8,2 (1); 7,6 – 8,28 (2); 7,61 – 8,25 (3); 7,56 – 8,12 (4)

У водопровідній воді (рис.4.2) ефективність окислення зростає із підвищенням вихідної концентрації іонів марганцю. Очевидно це пов'язано із вищим рівнем рН у водопровідній воді. Крім того швидкість реакції завжди зростає із підвищенням концентрацій вихідних компонентів. В даному випадку, при постійній аерації води та дуже низькій швидкості зв'язування кисню марганцем, його концентрація у воді була приблизно постійною. Тому швидкість процесу визначалась основним чином вихідною концентрацією марганцю. Це було підтверджено побудовою інтегральних кінетичних кривих реакцій 0-го, 1-го та 2-го порядку, а також розрахунком відповідних констант швидкостей (рис.4.3; табл.4.1).

Таблиця 4.1

Розраховані константи швидкості процесу окислення марганцю в дистильованій воді за рівняннями для реакцій 0, 1 та 2-го порядків

$K_{24 \text{ год}}$	$C_{\text{Mn}^{2+}}, \text{МГ/ДМ}^3$			
	1,5	4,8	13	20
$K_0, \text{МГ} \cdot \text{ДМ}^{-3} \cdot \text{ГОД}^{-1}$	0,01250	0,00417	0,04167	0,00000
$K_1, \text{ГОД}^{-1}$	0,00930	0,00088	0,00334	0,00000
$K_2, \text{ДМ}^3 \cdot \text{МГ}^{-1} \cdot \text{ГОД}^{-1}$	0,00694	0,00018	0,00027	0,00000



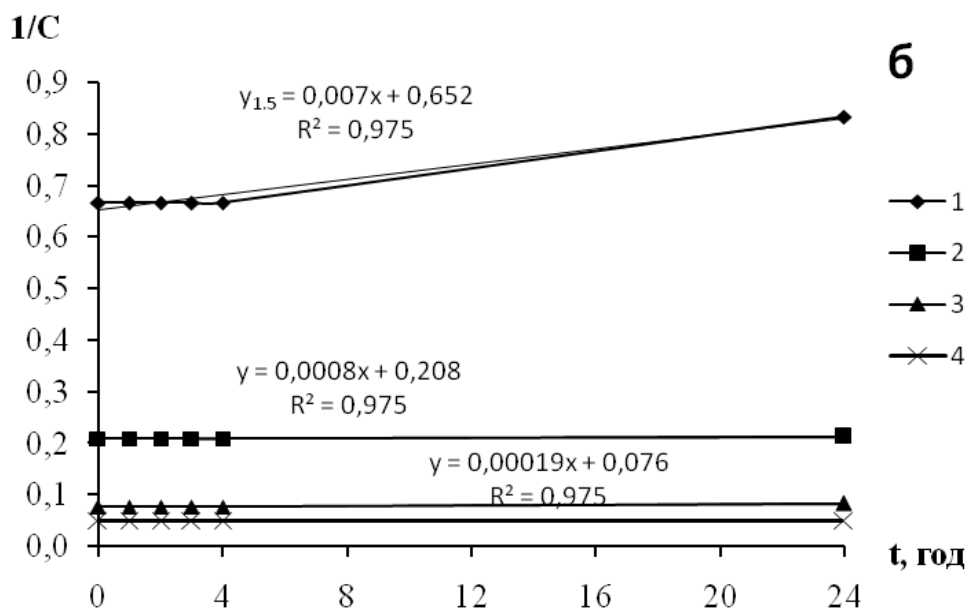


Рис.4.3. Інтегральні кінетичні криві окислення марганцю в дистильованій воді, що описуються рівняннями першого (а) та другого (б) порядку при початкових концентраціях, мг/дм³: 1,5 (1); 4,8 (2); 13 (3); 20 (4)

Виходячи з одержаних кривих зображених на рис. 4.1 та 4.3 видно, що вони відповідають прямим для всіх порядків. При величині достовірності апроксимації $R^2=0,975$ видно, що лінії тренду відповідних кривих максимально наближені до прямих описаних лінійними рівняннями першого порядку. Константи швидкості реакції окиснення марганцю у дистильованій воді вдалося розрахувати лише для точок, що відповідають 24-м годинам відстоювання розчину. Так як зміни концентрацій раніше за часом не відбувалося, константи швидкості в інших точках були рівні нулю. Теж саме спостерігалось і при окисненні марганцю у водопровідній воді (табл.4.2).

Таблиця 4.2

Розраховані константи швидкості процесу окислення марганцю в водопровідній воді за рівняннями для реакцій 0, 1, 2 та 3-го порядків

$K_{24 \text{ год}}$	$C_{\text{Mn}^{2+}}, \text{мг/дм}^3$			
	1,2	4,8	10	15
$K_0, \text{мг} \cdot \text{дм}^{-3} \cdot \text{год}^{-1}$	0,01042	0,01667	0,06250	0,06250
$K_1, \text{год}^{-1}$	0,00973	0,00363	0,00677	0,00439
$K_2, \text{дм}^3 \cdot \text{мг}^{-1} \cdot \text{год}^{-1}$	0,00914	0,00079	0,00074	0,00031

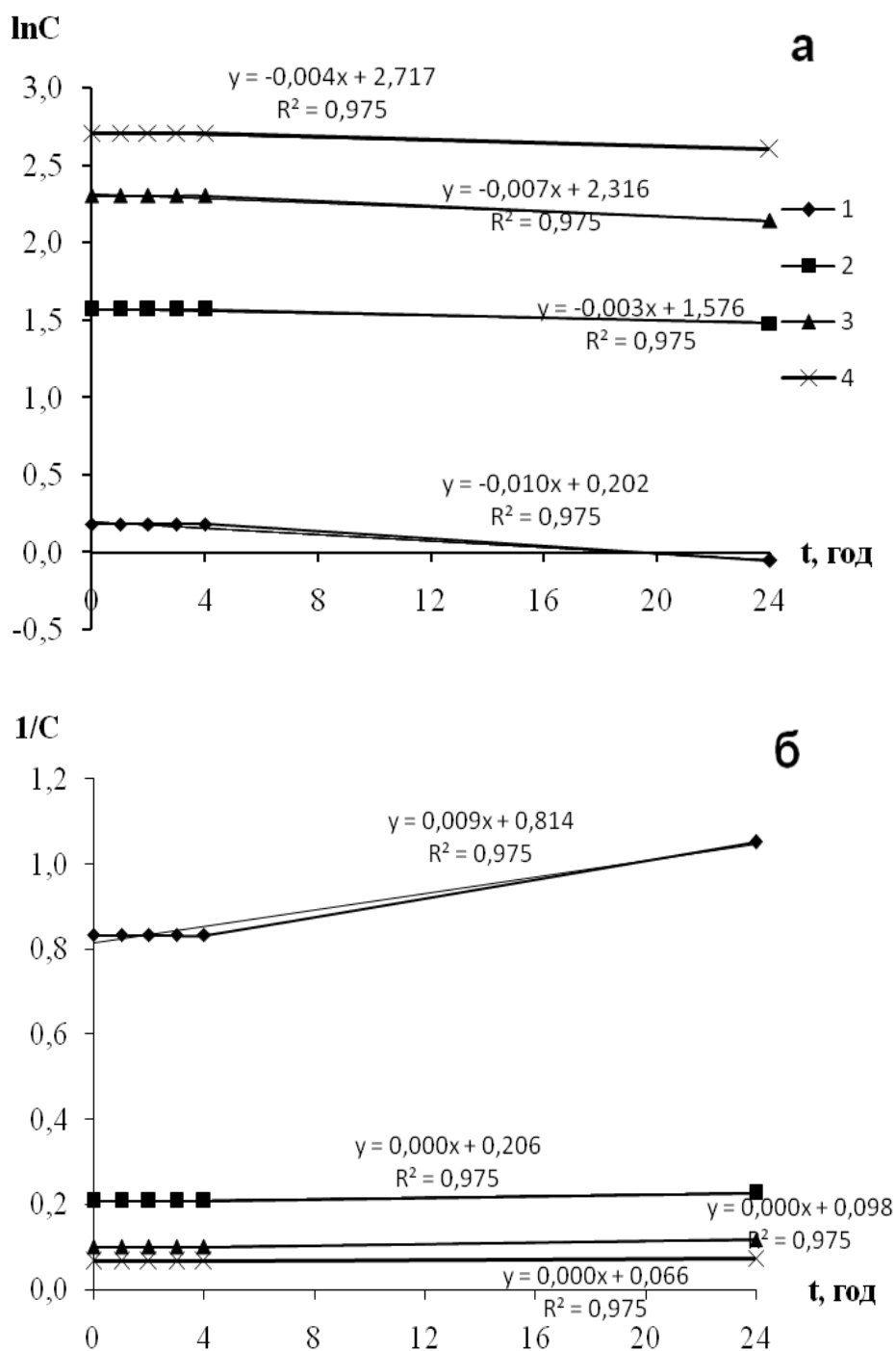


Рис.4.4. Інтегральні кінетичні криві окислення марганцю у водопровідній воді, що описуються рівняннями першого (а) та другого (б) порядку при початкових концентраціях, мг/дм³: 1,2 (1); 4,8 (2); 10 (3); 15 (4)

Розраховані константи швидкості окиснення іонів марганцю у дистильованій та водопровідній воді практично не відрізняються. Лінії тренду максимально наближені до прямих описаних рівняннями 1-го порядку. Виходячи з отриманих лінійних рівнянь апроксимації $y = ax + b$, де

$-k=a=tga$, співставши розрахункові та отримані відповідно рівнянь константи швидкості можемо зробити висновок, що чисельно вони близькі за своїми значеннями, що підтверджує правильність побудованої моделі обробки даних.

Виходячи з отриманих результатів можемо судити про те, що зміна рН середовища в даному випадку навряд чи була пов'язана з окисненням марганцю. Скоріше за все на процес впливала дифузія CO_2 та гідроліз сульфату марганцю.

Для оцінювання впливу рН середовища на процеси окислення марганцю у водному середовищі були використані розчини марганцю приготовлені у дистильованій та водопровідній воді з початковими концентраціями 1,1-1,3 мг/дм³ при рН від 7,4 до 10,0 (рис. 4.5; 4.6).

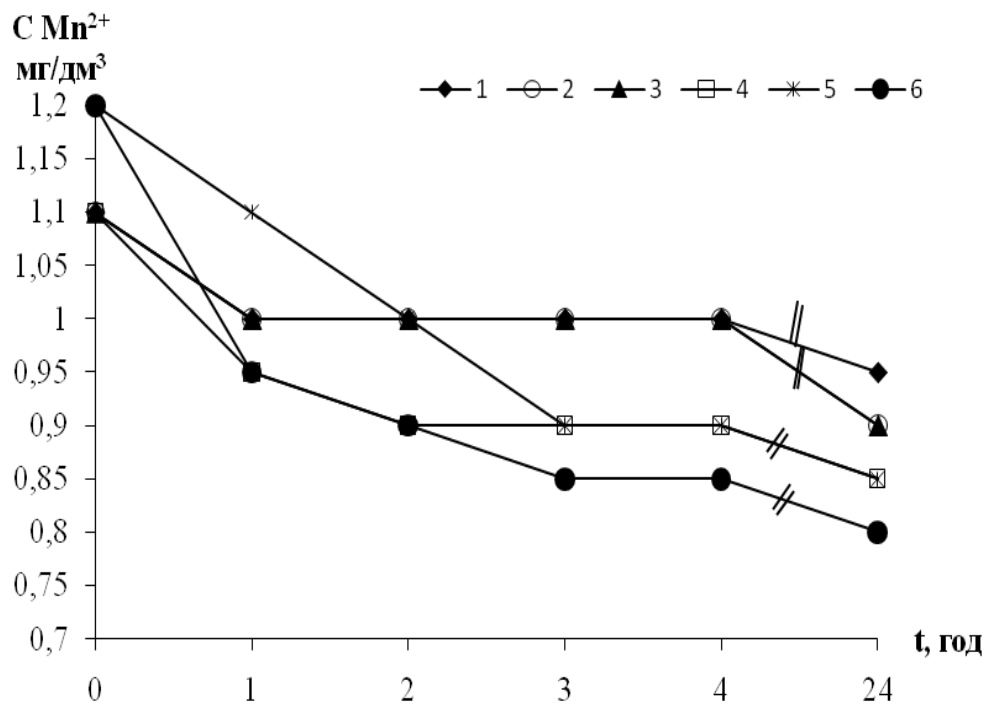


Рис.4.5. Залежність концентрації марганцю (II) у розчині приготованому на дистильованій воді від часу відстоювання при початкових рН середовища: 7,5 (1); 8,0 (2); 8,4 (3); 9,0 (4); 9,5 (5); 10,0 (6) та концентрації марганцю 1,1 мг/дм³ (1;2;3;4) та 1,2 мг/дм³ (5;6)

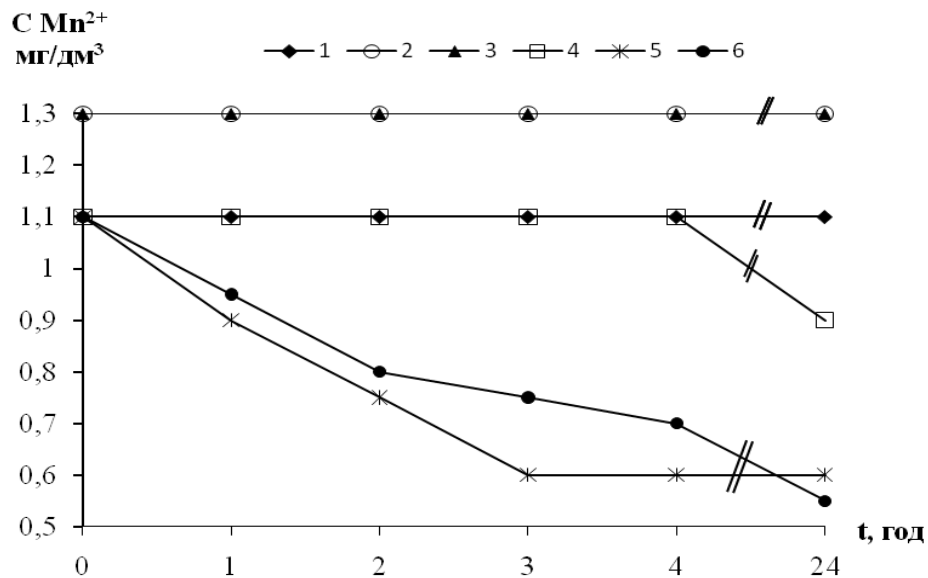


Рис.4.6. Залежність концентрації марганцю (II) у розчині приготованому на водопровідній воді від часу відстоювання при початкових рН середовища: 7,5 (1); 8,0 (2); 8,5 (3); 9,0 (4); 9,5 (5); 10,0 (6) та концентрації марганцю 1,1 мг/дм³ (1;4;5;6) та 1,3 мг/дм³ (2;3)

Як видно з приведених рисунків у дистильованій воді уже при рН \geq 7,5 спостерігалось прискорення процесу окислення та вилучення іонів марганцю. При цьому різниця концентрацій Mn²⁺ через 24 години у розчині з рН=7,5 була лише на 0,15 мг/дм³ вища за концентрацію у розчині з рН=10,0. За ступенем вилучення (рис.4.7) різниця сягала 18%.

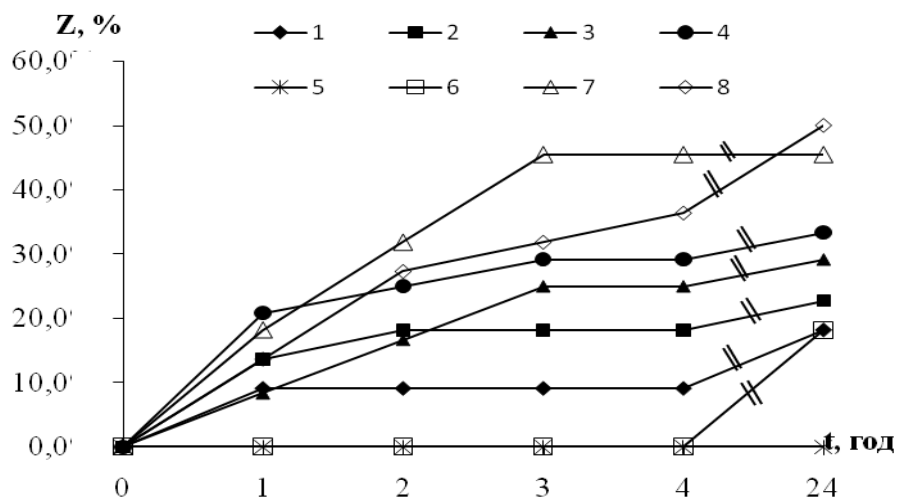


Рис.4.7. Залежність ступеню окиснення іонів марганцю від часу відстоювання при початкових рН середовища: у дистильованій воді 8,5 (1); 9,0 (2); 9,5 (3); 10,0 (4) та у водопровідній воді 8,5 (5); 9,0 (6); 9,5 (7); 10,0 (8)

В цілому максимальний ступінь очищення води від іонів марганцю у дистильованій воді не перевищував 34 %. У водопровідній воді максимальний ступінь вилучення сягав 53 % при рН=10,0.

При рН≤9 взагалі не відбувалося окиснення марганцю, лише при рН=9,5 та рН=10,0 спостерігалось певне зниження концентрації іонів марганцю протягом 4-х годин. Аерування розчинів протягом 24-х годин мало впливало на ефективність очищення води. В усіх випадках було відмічено зниження рН середовища із часом окиснення (рис.4.8; 4.9).

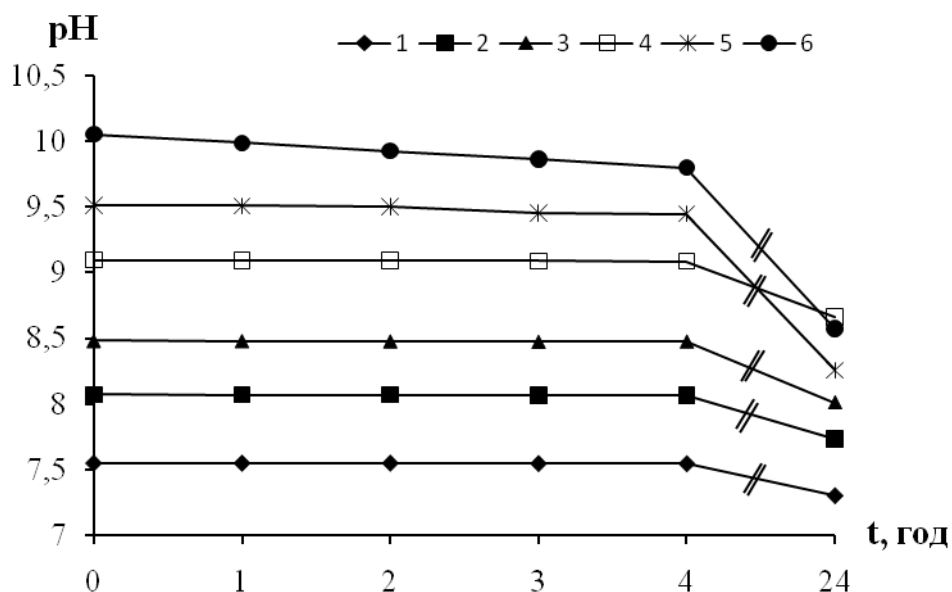


Рис.4.8 Зміна рН середовища розчину $MnSO_4$ у дистильованій воді в залежності від часу відстоювання при початкових значеннях рН 7,5 (1); 8,0 (2); 8,4 (3); 9,0 (4); 9,5 (5); 10,0 (6), концентрації марганцю $1,1 \text{ мг/дм}^3$ (1;2;3;4) та $1,2 \text{ мг/дм}^3$ (5;6)

Це пояснюється проходженням реакцій[72]:



Підвищення рН (крива 1, рис.4.9) у випадку водопровідної води при вихідному рН=7,46 обумовлено дегазацією CO_2 . Оскільки в даному випадку концентрація марганцю не змінюється, то можна сказати, що реакції 4.4 – 4.6 на рН середовища не впливають.

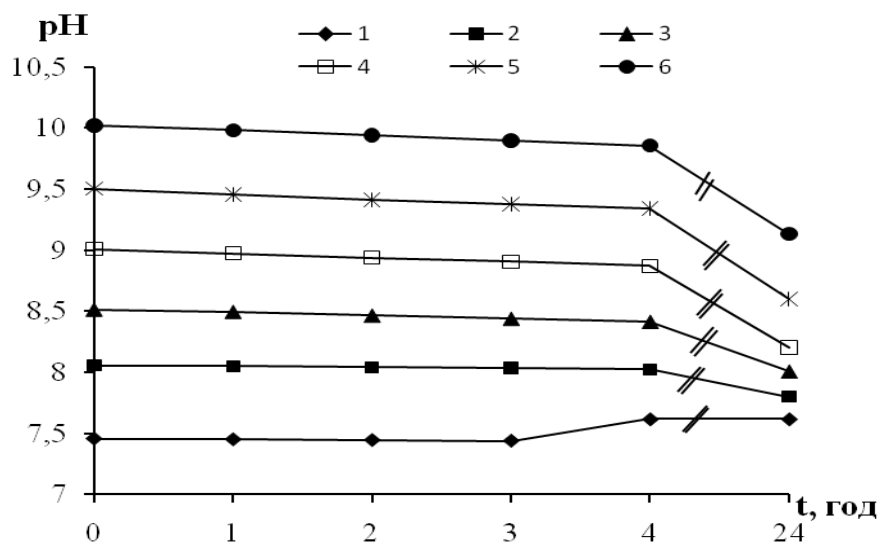


Рис.4.9. Зміна рН середовища розчину $MnSO_4$ приготованого на водопровідній воді в залежності від часу відстоювання при початкових значеннях рН 7,5 (1); 8,0 (2); 8,5 (3); 9,0 (4); 9,5 (5); 10,0 (6) та концентрації марганцю 1,1 $мг/дм^3$ (1;4;5;6) та 1,3 $мг/дм^3$ (2;3)

Для інтенсифікації процесів окислення марганцю водні розчини з концентрацією по іонам Mn^{2+} від 1 до 30 $мг/дм^3$ доведені до рН 8,5; 9,0 та 9,5 інтенсивно продували повітрям через пористі аератори протягом 6-ти годин (рис.4.10; 4.11 та 4.12)

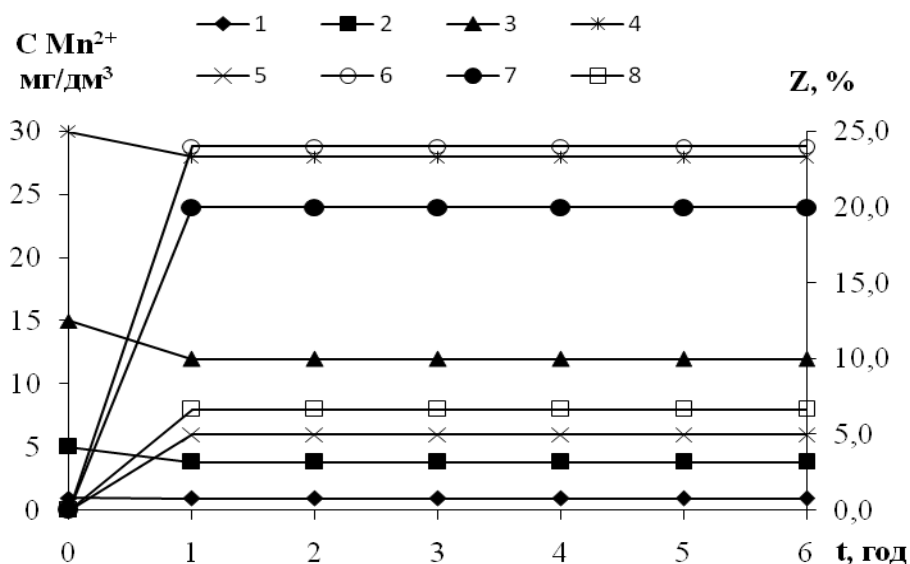


Рис.4.10. Залежність залишкової концентрації та ступеню вилучення марганцю(II) у розчині приготованому на водопровідній воді при початкових значеннях концентрації марганцю $мг/дм^3$: 1 (1;5); 5 (2;6); 15 (3;7); 30 (4;8) та рН=8,5 від часу аерації розчину при інтенсивності барботування повітря $0,5 дм^3/дм^3 хв$

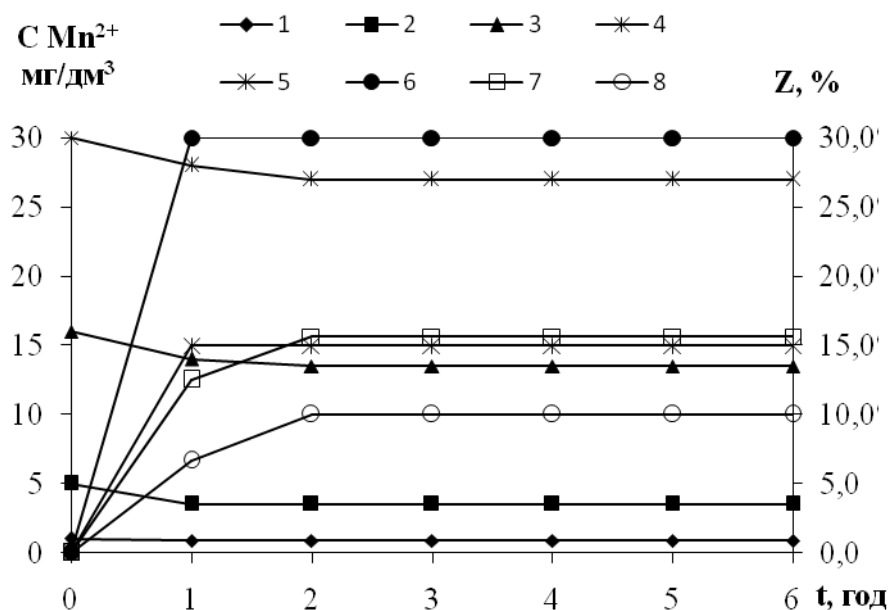


Рис.4.11. Залежність залишкової концентрації та ступеню вилучення марганцю (II) у розчині приготованому на водопровідній воді при початкових значеннях концентрації марганцю мг/дм³: 1 (1;5); 5 (2;6); 16 (3;7); 30 (4;8) та рН=9,0 від часу аерації розчину при інтенсивності барботування повітря 0,5 дм³/дм³хв

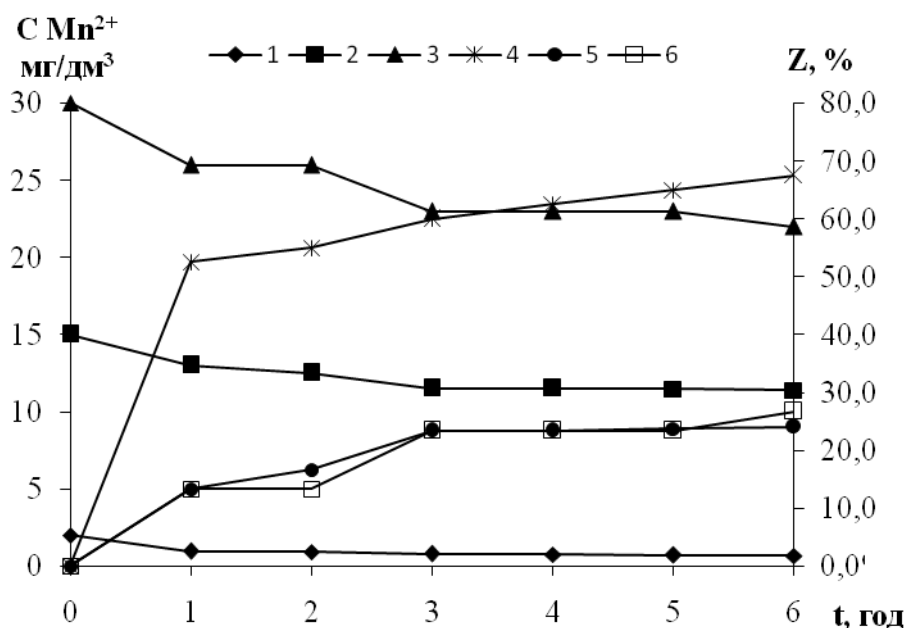


Рис.4.12. Залежність залишкової концентрації та ступеню вилучення марганцю (II) у розчині приготованому на водопровідній воді при початкових значеннях концентрації марганцю мг/дм³: 1 (1;4); 15 (2;5); 30 (3;6); та рН = 9,5 від часу аерації розчину при інтенсивності барботування повітря 0,5 дм³/дм³хв

Якщо при рН=8,5 максимальний ступінь окислення марганцю сягав 24 %, то при рН=9,0 цей показник сягав 30 %, а при рН=9,5 він був на рівні 62,5 %. При цьому за рН 8,5 та 9,0 кращі показники по деманганзації води отримано за концентрації марганцю 5 мг/дм³. При концентраціях 1 мг/дм³ ступінь очищення сягав 5 % за рН=8,5 та 15 % за рН=9,0. Очевидно, що при значеннях рН>9,5 навіть незначне підвищення концентрації кисню впливає на ефективність окиснення марганцю. Так при концентрації марганцю 15 та 30 мг/дм³ ступінь його вилучення сягав 23%. Проте простого підвищення рН середовища та аерації розчину недостатньо для повного окислення марганцю у водному середовищі. Мінімальна концентрація марганцю у воді досягнута через 4-6 годин аерування за рН=9,5 склала 0,75-0,65 мг/дм³, що значно вище допустимого рівня значення для питної води.

Для оцінення впливу аерації та рН на процес окиснення іонів марганцю у водному середовищі було розраховано константи швидкості 0-го, 1-го, 2-го та 3-го порядків згідно методики описаної в розділі 2.3.5. Результати представлено у вигляді зведеної таблиці 4.3 для порівняння їх величин.

Таблиця 4.3

Розраховані константи швидкості процесу окислення марганцю в водопровідній воді за рівняннями для реакцій 0, 1, 2 та 3-го порядків при різних рН середовища та аерації розчину

$C_{Mn^{2+}}$ мг/дм ³	K_6 год	рН=8,5	рН=9,0	рН=9,5
1	$K_0, \text{мг} \cdot \text{дм}^{-3} \cdot \text{год}^{-1}$	0,0083	0,0250	0,0583
	$K_1, \text{год}^{-1}$	0,0085	0,0271	0,0718
	$K_2, \text{дм}^3 \cdot \text{мг}^{-1} \cdot \text{год}^{-1}$	0,0088	0,0294	0,0897
	$K_3, \text{мг}^{-2} \cdot \text{дм}^6 \cdot \text{год}^{-1}$	0,0090	0,0320	0,1139
15	$K_0, \text{мг} \cdot \text{дм}^{-3} \cdot \text{год}^{-1}$	0,5000	0,4167	0,6000
	$K_1, \text{год}^{-1}$	0,0372	0,0283	0,0457
	$K_2, \text{дм}^3 \cdot \text{мг}^{-1} \cdot \text{год}^{-1}$	0,0028	0,0019	0,0035
	$K_3, \text{мг}^{-2} \cdot \text{дм}^6 \cdot \text{год}^{-1}$	$0,0208 \cdot 10^{-2}$	$0,0132 \cdot 10^{-2}$	0,0003
30	$K_0, \text{мг} \cdot \text{дм}^{-3} \cdot \text{год}^{-1}$	0,3333	0,5000	1,3333
	$K_1, \text{год}^{-1}$	0,0115	0,0176	0,0517
	$K_2, \text{дм}^3 \cdot \text{мг}^{-1} \cdot \text{год}^{-1}$	$0,0397 \cdot 10^{-2}$	0,0006	0,0020
	$K_3, \text{мг}^{-2} \cdot \text{дм}^6 \cdot \text{год}^{-1}$	$0,0014 \cdot 10^{-2}$	$0,0022 \cdot 10^{-2}$	$0,0080 \cdot 10^{-2}$

Виходячи з розрахованих констант швидкостей видно, що при рН=9,5 чисельне значення констант на декілька порядків вище ніж при рН=8,5 та 9,0. Якщо порівняти розраховані константи швидкості реакції окиснення марганцю у водопровідній воді без доведення рН та аерування (табл.4.2) з отриманими константами в результаті проведення досліджень за умов підвищення рН середовища та продування розчинів повітрям (табл.4.3), видно закономірне пришвидшення процесу вилучення іонів марганцю з водного середовища.

4.2. Оцінка ефективності каталізаторів при окисненні іонів марганцю у воді

До ефективних методів видалення розчинних сполук марганцю із води відносяться такі які передбачають застосування фільтрувальних завантажень із нанесеною на гранули матеріалу окислювальною плівкою [170]. Плівка формується на поверхні фільтруючого завантаження при додаванні перманганату калію або іншого сильного окисника. Вона виступає як каталізатор окислення. Як правило при цьому гранули фільтруючого завантаження вкриваються вищими окидами металу – частіше за все оксидом марганцю. Такі завантаження називають марганцевими фільтрами. Серед каталізаторів за кордоном широко використовуються каталізатори виготовлені штучним нанесенням плівки оксиду марганцю на поверхні фільтруючого матеріалу. Є також сорбенти каталізатори синтезовані з природної марганцевої руди [170]. Всі ці каталізатори є досить дорогими, тому що при їх виготовленні використовують дефіцитні сполуки марганцю.

З іншого боку, нами були випробувані каталізатори на основі магнетиту для окислення іонів заліза(II) (розділ 3.5). Дані каталізатори були досить ефективними в широкому діапазоні рН середовища при контакті з повітрям, а також і в деаерованій воді. Тому було цікавим визначити вплив магнетиту на окислення іонів марганцю(II).

4.2.1. Оцінка впливу магнетиту на процеси окислення Mn^{2+} водному середовищі

Для дослідження процесів вилучення іонів марганцю із води шляхом їх доокислення та сорбції на поверхні магнетиту використовували магнетит синтезований при гідролізі суміші солей заліза (II) та заліза (III) у співвідношенні 1:2 при додаванні 10 % розчину лугу. Після промивки дистильованою водою до нейтрального середовища отриману суспензію магнетиту у воді дозували у розчини сульфату марганцю. Дози магнетиту, що використовували у дослідженнях були 500 та 1000 mg/dm^3 (рис. 4.13 – 4.14).

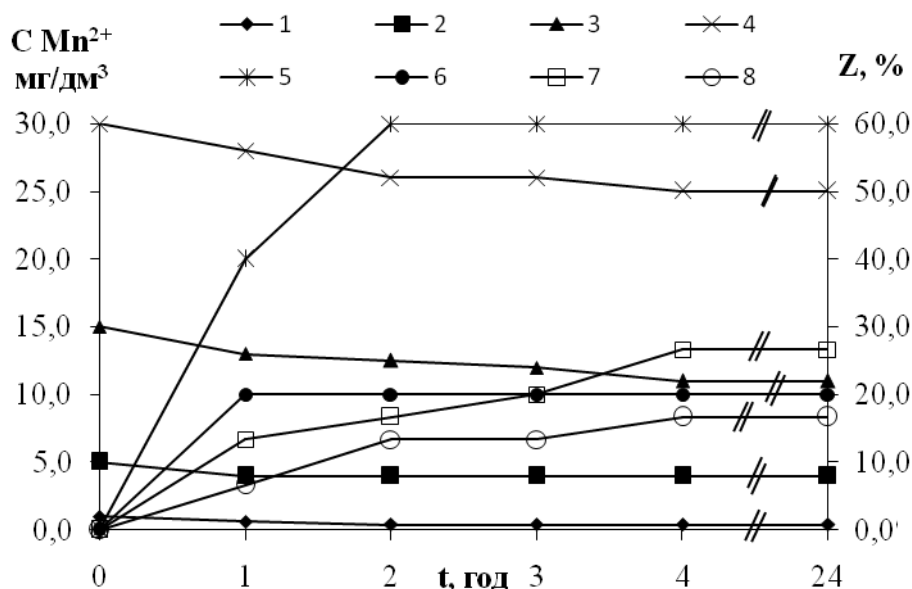


Рис.4.13 Залежність залишкової концентрації та ступеню вилучення марганцю (II) у водопровідній воді при початкових значеннях концентрації марганцю mg/dm^3 : 1 (1;5); 5 (2;6); 15 (3;7); 30 (4;8) та $pH = 8,6$ від часу контакту з магнетитом при дозі $500 mg/dm^3$

Як видно з рис. 4.1 при дозі магнетиту всього $500 mg/dm^3$ практично за 4 години було досягнуто зниження концентрації марганцю на 16 – 60 %. Краще відбувалося окислення марганцю за його нижчих концентрацій. Слід відмітити, що вихідне значення pH розчину при цьому було 8,624.

Продовження контакту розчину з повітрям не призвело до суттєвого збільшення ефективності очищення.

При підвищені дози магнетиту до 1000 мг/дм^3 (рис.4.14) навіть при $\text{pH}=7,7$ відбувалося підвищення ефективності вилучення сполук марганцю до 23-80 %.

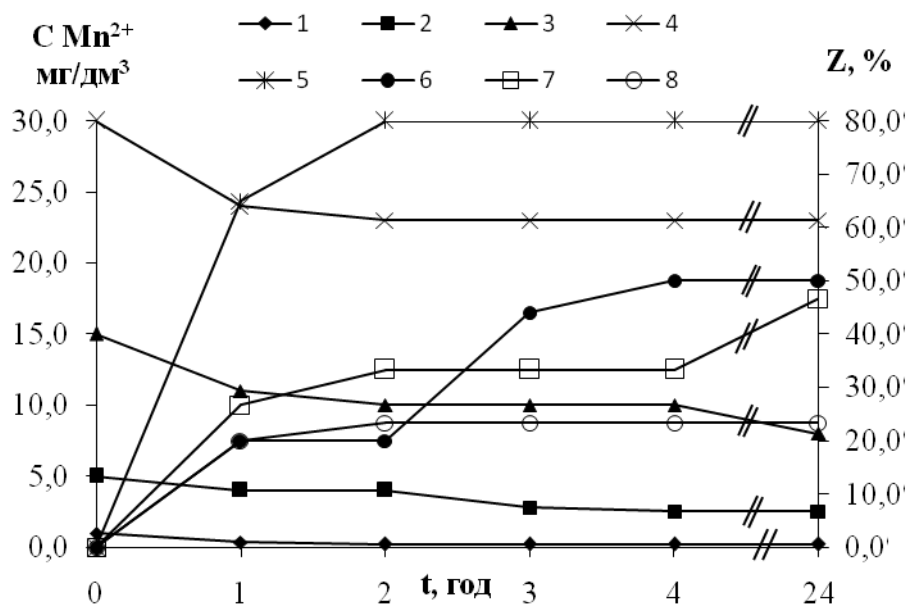


Рис.4.14. Залежність залишкової концентрації та ступеню вилучення марганцю (II) у водопровідній воді при початкових значеннях концентрації марганцю мг/дм^3 : 1 (1;5); 5 (2;6); 15 (3;7); 30 (4;8) та $\text{pH} = 7,7$ від часу контакту з магнетитом при дозі 1000 мг/дм^3

За даних умов при початковій концентрації марганцю(II) 1 мг/дм^3 його концентрація знизилася до $0,2 \text{ мг/дм}^3$. Це значення близьке до ГДК для питної води (ГДК по іонам $\text{Mn}^{2+} \leq 0,1 \text{ мг/дм}^3$).

Значно вищої ефективності очищення води від іонів марганцю було досягнуто при використанні магнетиту за дози 500 мг/дм^3 при $\text{pH}=9,03$ та борбуванні повітря через водну суспензію протягом 5-ти годин (рис.4.15).

При цьому ступінь очищення води від сполук марганцю становив 70 % за початкової концентрації 30 мг/дм^3 та 90 % за концентрацій 1 і 5 мг/дм^3 . Мінімальна залишкова концентрація іонів марганцю (II) сягала $0,1 \text{ мг/дм}^3$. Очевидно, що в даному випадку каталізатор знижує енергію активації процесу окислення двовалентного марганцю киснем. Тому швидкість

процесу залежить як від концентрації марганцю, так і від надлишку кисню. Тому в умовах аерації води окислення марганцю суттєво прискорюється.

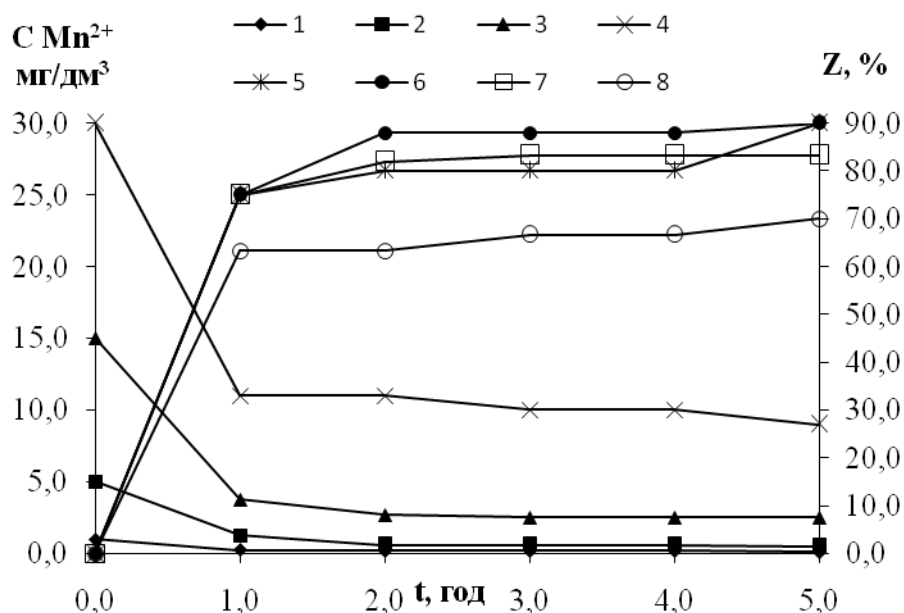


Рис.4.15. Залежність залишкової концентрації та ступеню вилучення марганцю (II) у водопровідній воді при початкових значеннях концентрації марганцю мг/дм³: 1 (1;5); 5 (2;6); 15 (3;7); 30 (4;8) та рН = 9,0 від часу контакту з магнетитом при дозі 500 мг/дм³ та інтенсивності барботування повітря 0,5 дм³/дм³хв

Таблиця 4.4

Вплив вихідної концентрації іонів марганцю та дози магнетиту на ступінь очищення води та ємність сорбенту за статичних умов

Початкова $C_{Mn^{2+}}$, мг/дм ³	Доза магнетиту, мг/дм ³	Рівноважна $C_{Mn^{2+}}$, мг/дм ³			Сорбційна ємність, мг/г			Ступінь очищення, %		
		Час контакту, год								
		1	4	24	1	4	24	1	4	24
1,0	500	0,6	0,4	0,4	0,8	1,2	1,2	40,0	60,0	60,0
5,0		4,0	4,0	4,0	2,0	2,0	2,0	20,0	20,0	20,0
15,0		13,0	11,0	11,0	4,0	8,0	8,0	13,3	26,7	26,7
30,0		28,0	25,0	25,0	4,0	10,0	10,0	6,7	16,7	16,7
1,0	1000	0,35	0,2	0,2	0,65	0,8	0,8	65,0	80,0	80,0
5,0		4,0	2,5	2,5	2,0	5,0	5,0	20,0	50,0	50,0
15,0		11,0	10,0	8,0	8,0	10,0	14,0	26,0	33,3	46,7
30,0		24,0	23,0	23,0	12,0	14,0	14,0	20,0	23,3	23,3
	500 + аерування	Час контакту, год								
		1	4	5	1	4	5	1	4	5
1,0		0,25	0,2	0,1	1,5	1,6	1,8	75,0	80,0	90,0
5,0		1,3	0,6	0,5	7,5	8,8	9,0	75,0	80,0	90,0
15,0		3,8	2,5	2,5	22,5	25,0	25,0	75,0	88,3	83,3
30,0	11,0	10,0	9,0	38,0	40,0	42,0	63,3	66,7	70,0	

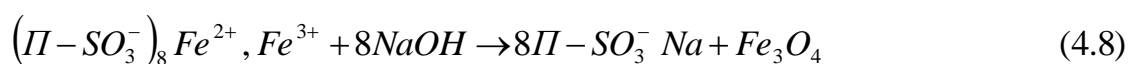
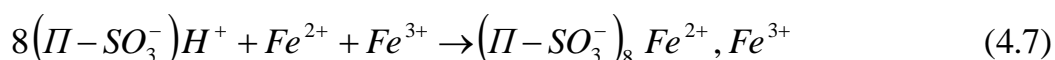
Важливим аспектом використання магнетиту в процесах окислення марганцю є здатність магнетиту сорбувати окислені та гідролізовані сполуки марганцю. Тобто отриманий в процесі окиснення оксид або гідроксид марганцю сорбується поверхнею магнетиту. Саме тому він забезпечує задовільні результати по вилученню марганцю при відносно низьких значеннях рН середовища. Навіть при низьких вихідних концентраціях марганцю (табл.4.4) за умов аерації розчину та рН=9,0 сорбційна ємність магнетиту сягала 10мг/г. При концентраціях марганцю 15 та 30 мг/дм³ сорбційна ємність магнетиту сягала 25-40 мг/г .

Очевидно, що значно вищих результатів по деманганації води можна досягти в динамічних умовах. Проте магнетит є дрібнодисперсним компонентом і тому фільтрування через нього проходить досить повільно. Використання його в статичних умовах вимагає реалізації додаткових стадій – перемішування з сорбентом, відстоювання сорбенту та фільтрування освітленої води. Тому в подальшому була реалізована схема нанесення магнетиту на зерна синтетичного катіоніту.

4.1.2. Застосування модифікованих катіонітів у сорбційно-каталітичному очищенні води від іонів марганцю

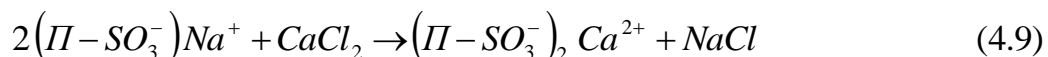
Враховуючи позитивний ефект від застосування магнетиту при очищенні води від сполук марганцю доцільним було вдосконалення методу його використання. Головною проблемою при використанні дисперсного мікрокристалічного магнетиту є складність реалізації динамічних умов очищення води, так як дрібнокристалічний каталізатор створює значний опір при фільтруванні води. Використання його в статичних умовах передбачає постійну витрату магнетиту після відстоювання та фільтрування. Крім того сам процес очищення передбачає використання змішувачів, відстійників та фільтрів, що вимагає застосування громіздких і мало мобільних установок.

Тому в подальших дослідженнях використовували сильнокислотні катіоніти модифіковані магнетитом. Для цього за статичних умов катіоніт в кислій формі обробляли розчином, що містить суміш іонів Fe^{2+} та Fe^{3+} у співвідношенні 1:2. Суміш перемішували до насичення катіоніту іонами заліза. Після цього катіоніт, відділений від суміші розчинів солей заліза, обробляли 10%-м розчином гідроксиду натрію. Суміш перемішували до повного гідролізу іонів заліза з утворенням магнетиту в порах катіоніту. Процеси реалізовані в даному випадку можна описати рівняннями



де Π – полімерний залишок катіоніту .

Для виключення процесів сорбційного вилучення іонів марганцю з води за рахунок іонного обміну на катіоніті, його переводили в Ca^{2+} форму. В такій формі катіоніт не активний щодо сорбції марганцю.



При використанні модифікованого магнетитом катіоніту КУ-2-8 (рис.4.16) в статичних умовах відмічено певне зниження концентрації марганцю за 4 години.

При цьому ступінь очищення води не перевищував 30 % для розчинів з концентрацією марганцю від 1 до 30 мг/дм³. Взаємодія модифікованого катіоніту з розчинами іонів Mn^{2+} протягом 24-х годин забезпечила очищення води від марганцю на 55-63 %. При цьому модифікований катіоніт контактував з розчином без перемішування, що ускладнювало дифузії іонів марганцю до зерен іоніту.

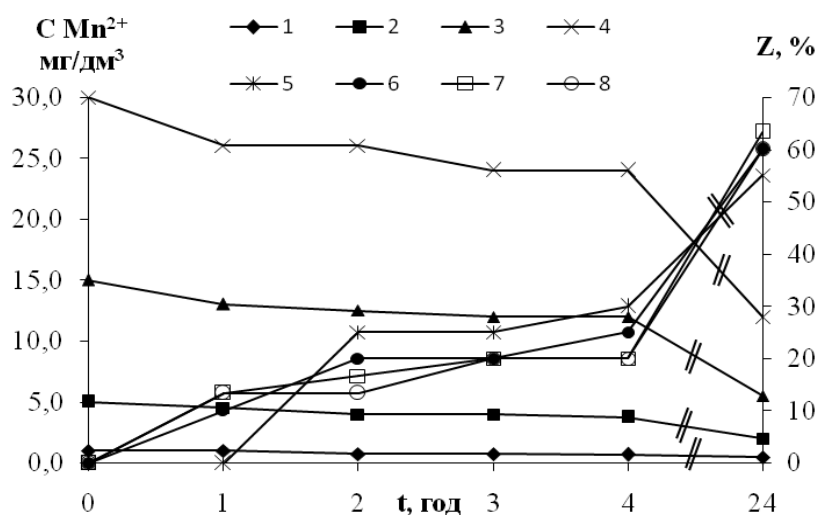


Рис.4.16. Залежність залишкової концентрації та ступеню вилучення марганцю (II) у водопровідній воді при початкових значеннях концентрації марганцю мг/дм³: 1 (1;5); 5 (2;6); 15 (3;7); 30 (4;8) від часу контакту з модифікованим магнетитом катіонітом КУ-2-8 об'ємом 20 см³/дм³

При постійному аеруванні розчину з модифікованим катіонітом КУ-2-8 при подачі повітря через пористий аератор, ступінь вилучення іонів марганцю із води значно зріс (рис. 4.17).

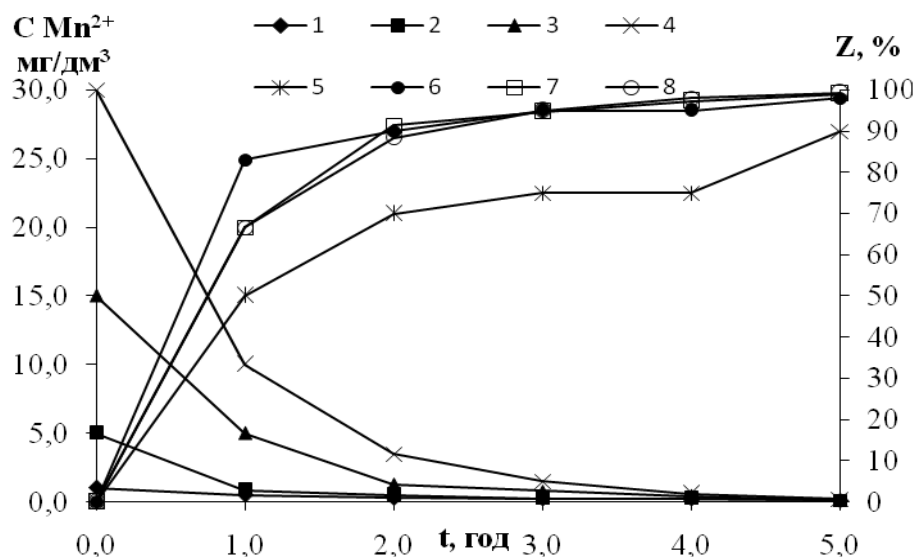
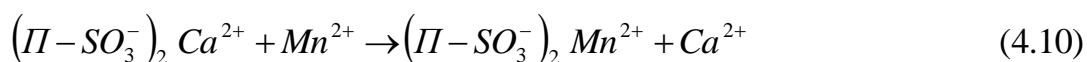


Рис.4.17. Залежність залишкової концентрації та ступеню вилучення марганцю (II) у водопровідній воді при початкових значеннях концентрації марганцю мг/дм³: 1 (1;5); 5 (2;6); 15 (3;7); 30 (4;8) від часу контакту з модифікованим магнетитом катіонітом КУ-2-8 об'ємом 20 см³/дм³ та інтенсивності барботування повітря 0,5 дм³/дм³хв

За 5 годин обробки води ступінь очищення від іонів марганцю сягав 90-99 % при вихідних концентраціях марганцю від 1 до 30 мг/дм³. При цьому залишкові концентрації марганцю становили 0,1-0,2 мг/дм³. Цілком ймовірно, що даний катіоніт в динамічних умовах забезпечить повне вилучення іонів марганцю (II) з води. Важливим аспектом процесу є те, що він проходить у нейтральному середовищі (рН=7,2-7,7).

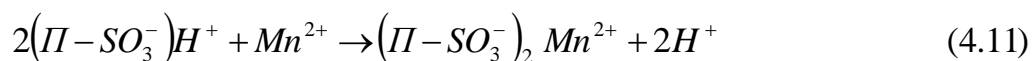
Слід також відмітити, що даний іонообмінний матеріал, модифікований магнетитом може вилучати іони марганцю за різними механізмами.

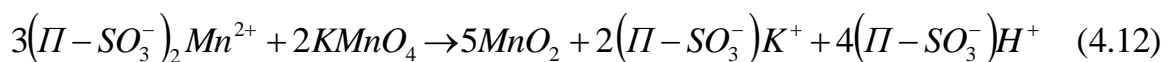
Насамперед відбувається каталітичне окислення на поверхні магнетиту за рахунок взаємодії із атомами заліза в ступені окислення 3+. Залізо відновлюється до Fe²⁺, але при взаємодії із киснем розчиненим у воді знову переходить у стан Fe³⁺. Далі отриманий оксид марганцю MnO₂ може включатись у кристалічну решітку магнетиту, що сприяє сорбційному вилученню марганцю із води. Крім того можлива сорбція кисню на поверхні магнетиту з подальшим окисненням та сорбцією марганцю. Також до певної міри може проходити вилучення марганцю за рахунок іонного обміну за схемою:



Хоча, враховуючи високу селективність катіоніту по іонах кальцію, можна сказати, що даний механізм має незначний вклад в сорбційний процес очищення води від сполук марганцю.

Відомо, що кращі каталізатори [170, 171] окислення іонів марганцю у воді в окислювальну плівку включають оксид марганцю MnO₂. Тому були проведені дослідження по отриманню каталізаторів на основі кат іонітів при модифікуванні їх сполуками марганцю. Для цього катіоніт КУ-2-8 переводили в Mn²⁺ форму, після чого обробляли 1%-м розчином перманганату калію. Процес проходить за схемою:





При використанні модифікованого катіоніту для вилучення іонів марганцю із води в статичних умовах ефективність процесу була незначною. Ступінь очищення не перевищував 67% при вихідних концентраціях по іонам марганцю 1,5-30,0 мг/дм³ (рис.4.18). Кращі результати були отримані при проведенні процесу очищення води в статичних умовах при перемішуванні та аеруванні (рис.4.19)

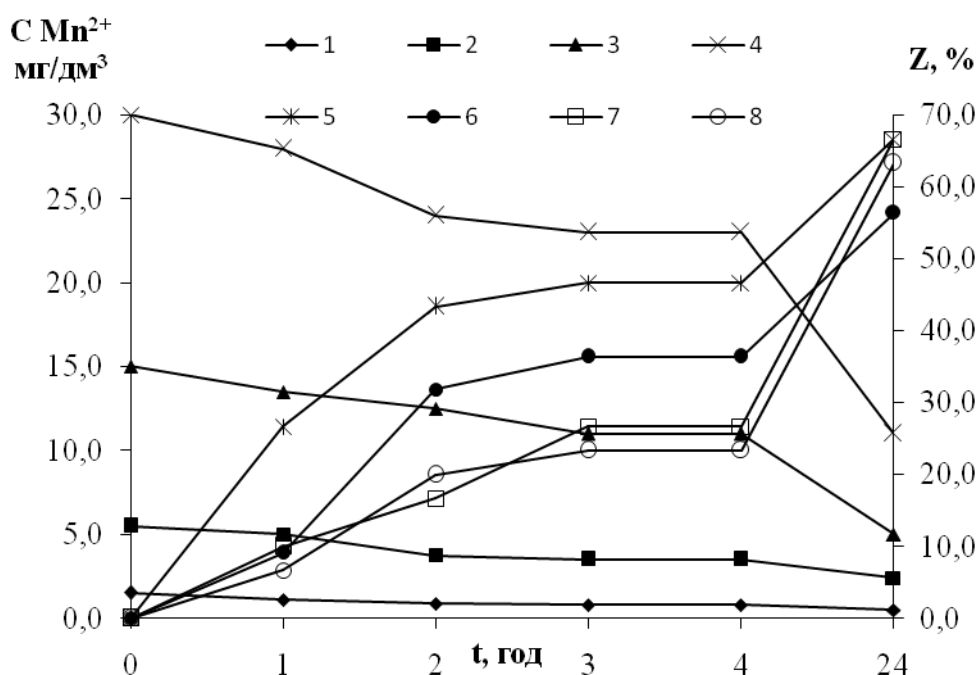


Рис.4.18 Залежність залишкової концентрації та ступеню вилучення марганцю (II) у розчині приготованому на водопровідній воді при початкових значеннях концентрації марганцю мг/дм³: 1,5 (1;5); 5,5 (2;6); 15,0 (3;7); 30,0 (4;8) від часу контакту з модифікованим катіонітом КУ-2-8 в Mn²⁺ формі оброблений KMnO₄ об'ємом 20 см³/дм³

Ступінь вилучення марганцю у випадку перемішування чи аерування повітрям розчину сягав 90-95 %. Очевидно, що лімітуючою стадією процесу є дифузія іонів марганцю до зерен іоніту, тому при перемішуванні розчину або при його аерації спостерігається суттєве прискорення процесу. Краще всього проходить процес очищення води від іонів марганцю при інтенсивному аеруванні розчину разом з сорбентом. Це пов'язано як із ефективним

перемішуванням розчину, так і із підтриманням концентрації кисню на постійному рівні.

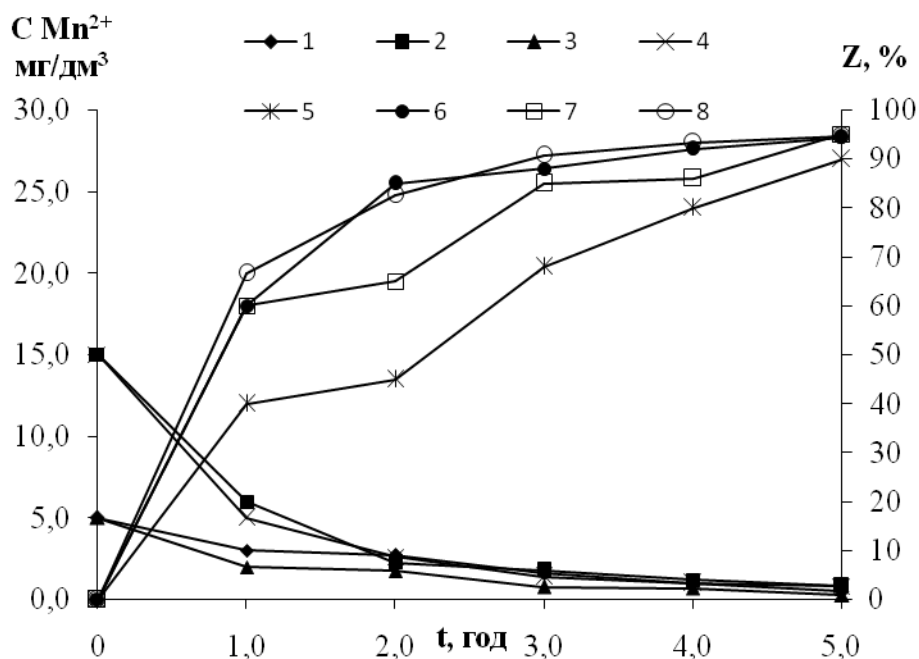
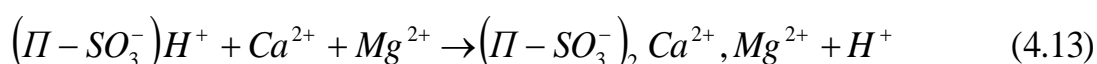


Рис.4.19 Залежність залишкової концентрації та ступеню вилучення марганцю (II) у водопровідній воді при початкових значеннях концентрації марганцю мг/дм³: 5,0 (1;3;5;7); 15,0 (2;4;6;8) від часу контакту з модифікованим катіонітом КУ-2-8 в Mn²⁺-формі, оброблений KMnO₄ об'ємом 20 см³/дм³ при перемішуванні (1;2;5;6) та аеруванні (3;4;7;8)

Проте, якщо враховувати, що рН середовища знижувався після очищення води до 2,94 – 3,89, то можна сказати про те, що в значній мірі на процес очищення води впливає іонний обмін. Хоча у водопровідній воді за концентрації іонів жорсткості на рівні 4,5 мг-екв/дм³ концентрація іонів кальцію та магнію значно переважала концентрацію іонів марганцю, яка була на рівні 0,036 – 1,09 мг-екв/дм³, тому переважала і сорбція іонів жорсткості.

Тому головним чином на рівень рН впливав процес обміну іонів H⁺ на іони жорсткості:



Хоча можлива і часткова сорбція іонів марганцю за формулою (4.11).

Для запобігання підкислення рН середовища води при очищенні від іонів марганцю за допомогою катіонітів їх після модифікації обробляли

розчином лугу для переведення іоніту в сольову форму (Na^+). Результати представлені на рис.4.20, 4.21

Як видно з графіків, ефективність очищення води від іонів марганцю (II) була такою ж, як і в попередньому випадку при проведенні процесу без перемішування (рис.4.20). Але у даному випадку рН середовища після очищення був на рівні 6,0-7,5. Нейтральне середовище було і при використанні катіоніту, що був переведений у Na^+ -форму перед модифікацією його перманганатом калію (рис.4.21). рН після очищення в цьому випадку був на рівні 7,1-7,3. У всіх випадках найменша залишкова концентрація становила 0,50,75 мг/дм³.

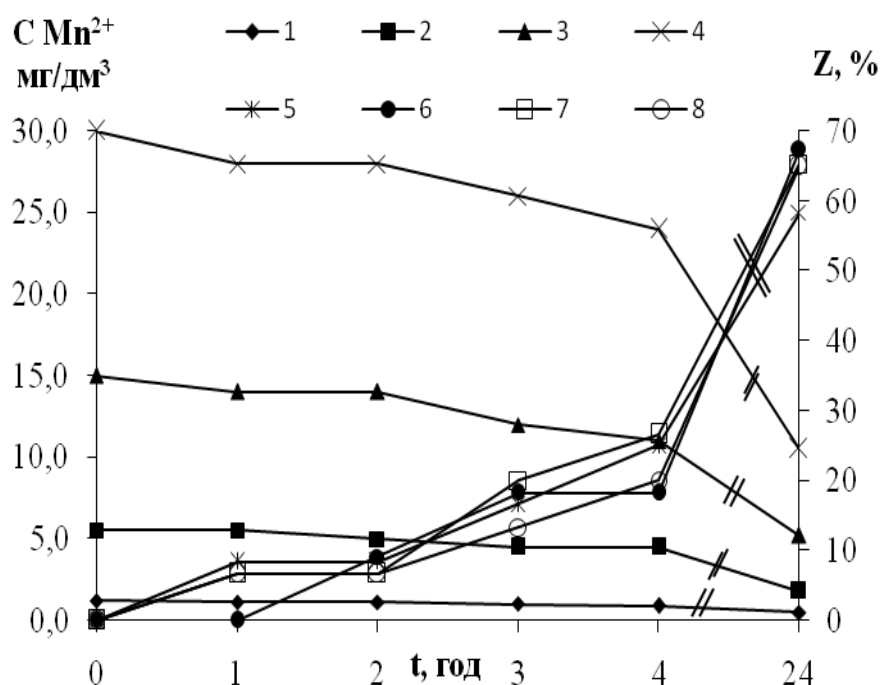


Рис.4.20. Залежність залишкової концентрації та ступеню вилучення марганцю (II) у водопровідній воді при початкових значеннях концентрації марганцю мг/дм³:1,6 (1;5); 6,0 (2;6); 16,0 (3;7); 32,0 (4;8) від часу контакту з модифікованим катіонітом КУ-2-8 в $\text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ формі оброблений $\text{KMnO}_4/\text{NaOH}$ об'ємом 20 см³/дм³

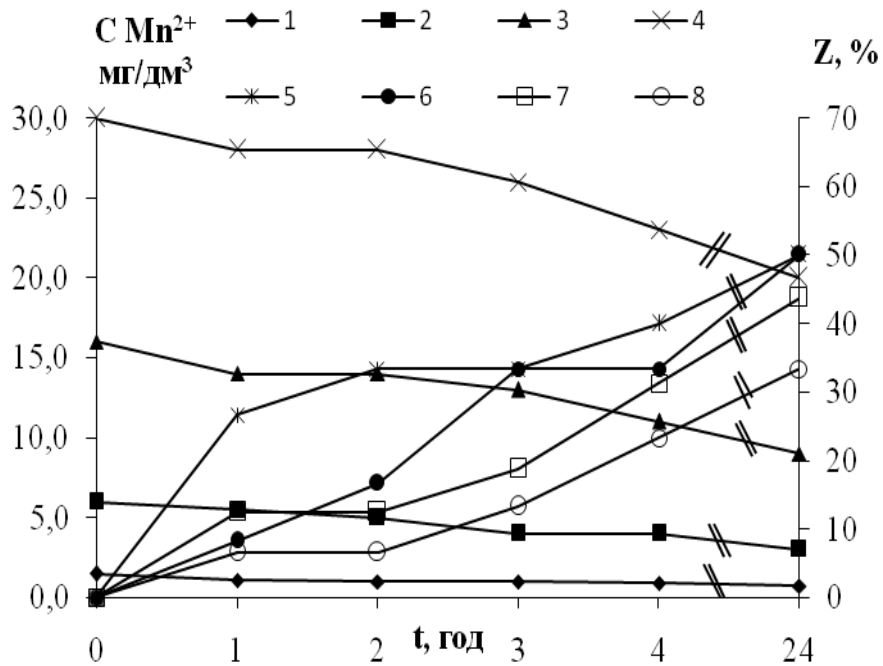


Рис.4.21. Залежність залишкової концентрації та ступеню вилучення марганцю (II) у водопровідній воді при початкових значеннях концентрації марганцю мг/дм³: 1,5 (1;5); 6,0 (2;6); 16,0 (3;7); 30,0 (4;8) від часу контакту з модифікованим катіонітом КУ-2-8 в Na⁺→Mn²⁺ формі оброблений KMnO₄ об'ємом 20 см³/дм³

4.2.3. Очищення води від іонів марганцю за допомогою модифікованого магнетитом катіоніту КУ-2-8 в динамічних умовах

Очищення води від іонів марганцю в динамічних умовах проводили при фільтруванні води через шар катіоніту КУ-2-8 модифікованого магнетитом. Це забезпечує постійний контакт розчину з іонообмінним матеріалом та знижує роль лімітуючого дифузійного фактору на процес очищення води. В роботі використовували колонку радіусом 2 см заповнену 50 см³ модифікованого катіоніту.

Відомо, що при модифікуванні катіоніту відповідно до реакцій 4.7, 4.8 він переходить в Na⁺ форму при утворенні в порах зерен іоніту магнетиту Fe₃O₄. При використанні такого катіоніту можливе як окислення іонів марганцю на магнетиті, так і часткова їх сорбція на іоніті разом з іонами

жорсткості. Результати очищення води від іонів марганцю (II) за допомогою такого катіоніту представлені на рис.4.22 та рис.4.23

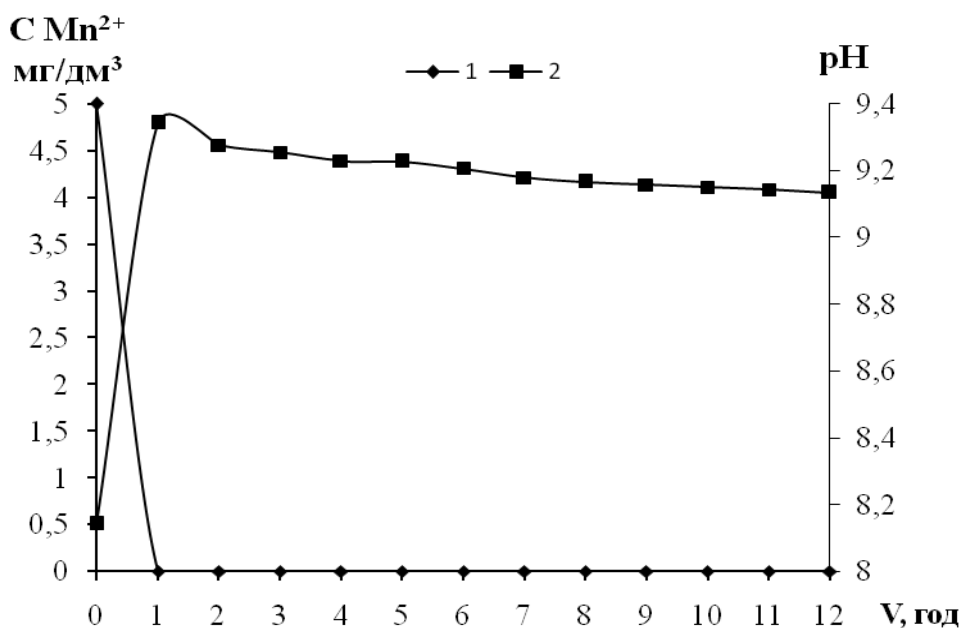


Рис.4.22. Залежність концентрації марганцю (II) (1) та рН (2) середовища від об'єму пропущеної артезіанської води з початковим рН середовища 8,1 (1) та концентрації марганцю 5,0 мг/дм³ (2) через катіоніт КУ-2-8 модифікований магнетитом в Na⁺ формі

Як видно з рис.4.22 при фільтруванні розчину сульфату марганцю через катіоніт КУ-2-8 в Na⁺ формі модифікований магнетитом було досягнуто повного вилучення іонів марганцю з розчину. Це відбувалося за рахунок їх окислення на плівці магнетиту та можливо, за рахунок іонного обміну. рН розчину в процесі фільтрування зростав з 8,1 до 9,3, що було обумовлено обміном іонів Ca²⁺ та Mg²⁺ на іони Na⁺. При цьому у воді головним чином утворювався гідрокарбонат натрію. При його гідролізі відбувається підлучення розчину. Даний ефект не спостерігався при використанні розчину з початковим значенням рН=9,5.

Очевидно, що гідроліз гідрокарбонату натрію не дає значень рН вищих за вихідні значення. Більше того гідрокарбонат натрію може взаємодіяти з гідроксил-аніонами з утворенням карбонату натрію при повному зниженні

pH розчину. Це спостерігається на рис.4.23 (крива2). В даному випадку також спостерігається повне вилучення марганцю із води.

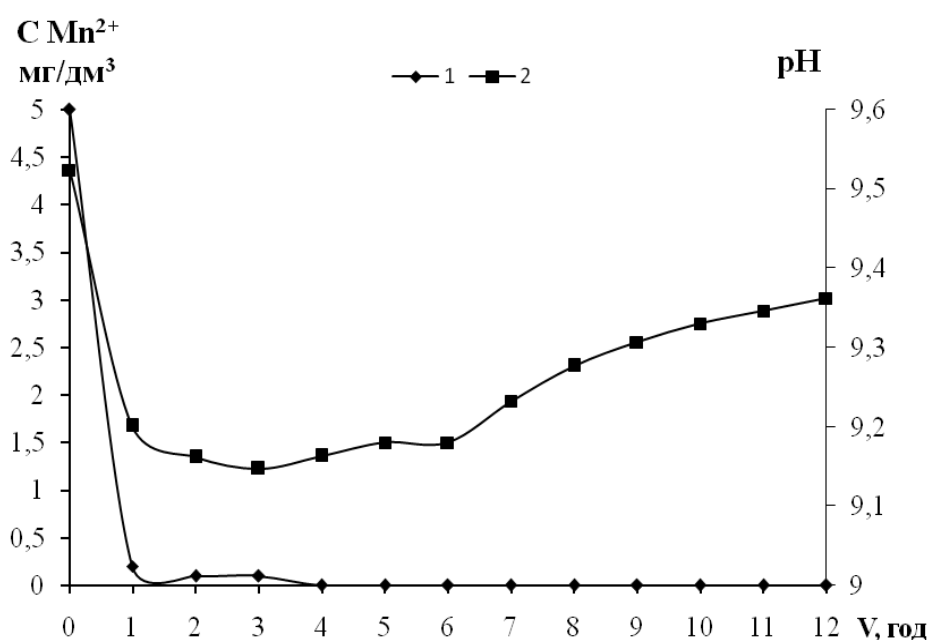


Рис.4.23. Залежність концентрації марганцю (II) (1) та pH (2) середовища від об'єму пропущеної артезіанської води з початковим pH середовища 9,5 та концентрацією марганцю 5,0 мг/дм³ через катіоніт КУ-2-8 модифікований магнетитом в Na⁺ формі

Якщо враховувати, що катіоніт в Na⁺ формі наряду з Ca²⁺ та Mg²⁺ сорбує іони марганцю, то слід сподіватись, що після переходу його в Ca²⁺, Mg²⁺ форму ефективність вилучення іонів марганцю різко знизиться. Більше того підлучення води при використанні іоніту в Na⁺ формі сприяє прискоренню процесу окислення іонів марганцю, але не є бажаним для питної води. Тому катіоніт КУ-2-8 після модифікування магнетитом обробляли 10%-м розчином хлориду кальцію. Результати використання модифікованого катіоніту в Ca²⁺ формі для очищення води від іонів марганцю(II) представлені на рис.4.24.

Як видно з рисунку, при фільтруванні води через модифікований катіоніт, вона повністю очищувалась від іонів марганцю. При цьому pH середовища практично не змінювався і був у межах 8,2-8,4.

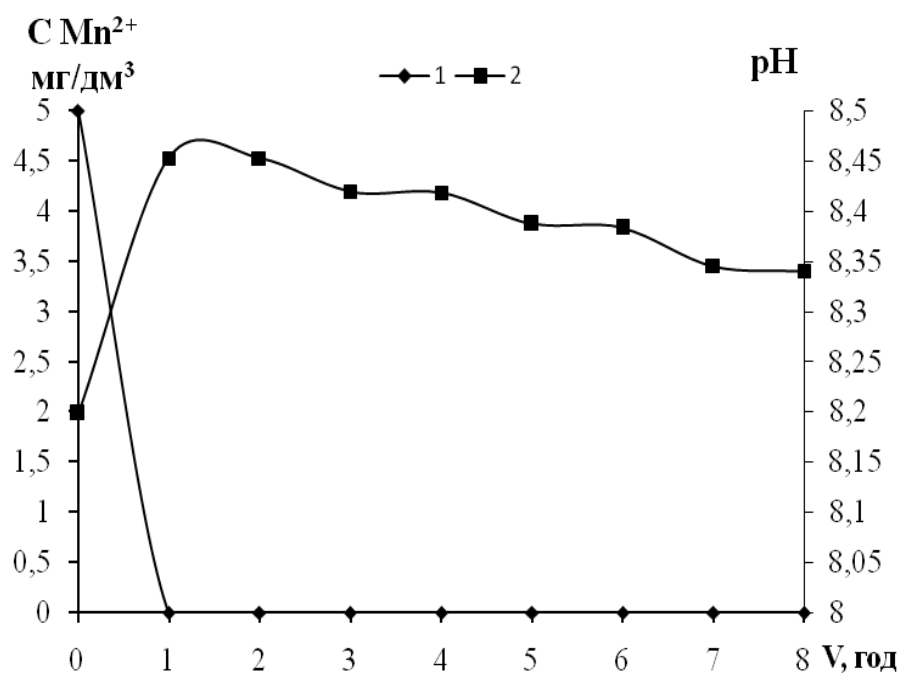


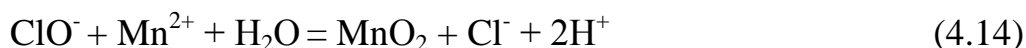
Рис.4.24. Залежність концентрації марганцю (II) (1) та рН (2) середовища від об'єму пропущеної артезіанської води з початковим рН середовища 8,2 та концентрацією марганцю 5,0 мг/дм³ через катіоніт КУ-2-8 модифікований магнетитом в Ca²⁺ формі

Таким чином можна сказати, що катіоніт, модифікований магнетитом у Ca²⁺ формі забезпечує високу ефективність деманганізації води, не впливаючи на рівень рН середовища та жорсткість води. Дане фільтрувальне завантаження затримує і основну масу отриманого при окисненні оксиду марганцю. Для запобігання забруднення завантаження механічними домішками доцільно воду пропускати через іоніт знизу вверх і після цього пропускати через механічний фільтр. Дану схему було реалізовано при очищенні води на пілотній установці описаній в розділі 2.3.7.

4.3. Очищення води від іонів марганцю при використанні розчинів гіпохлориту натрію

Відомо, що процеси окислення марганцю протікають ефективніше при використанні окисників, таких як активний хлор, гіпохлорит натрію, перекис водню або озон [107,109,150]. Частіше за все іони марганцю зустрічаються в

артезіанських водах, що використовуються в локальних системах водопостачання з відносно невеликою продуктивністю. Як правило, воду на таких станціях водопідготовки знезаражують з використанням гіпохлориту натрію. Тому нами було проведено дослідження оцінки ефективності очищення артезіанської води від іонів марганцю за допомогою гіпохлориту натрію. Процес проводили в статичних умовах, дозуючи розчин гіпохлориту натрію у модельний розчин у стехіометричних співвідношеннях Mn^{2+} до ClO^- 1 мг:1,3 мг згідно з реакцією 4.14:



Як видно з рис.4.25 та рис.4.26 при концентрації іонів марганцю 1 мг/дм³ за 4 години концентрацію марганцю вдалося знизити до 0,4-0,5 мг/дм³. При цьому ступінь очищення не перевищував 45-60%.

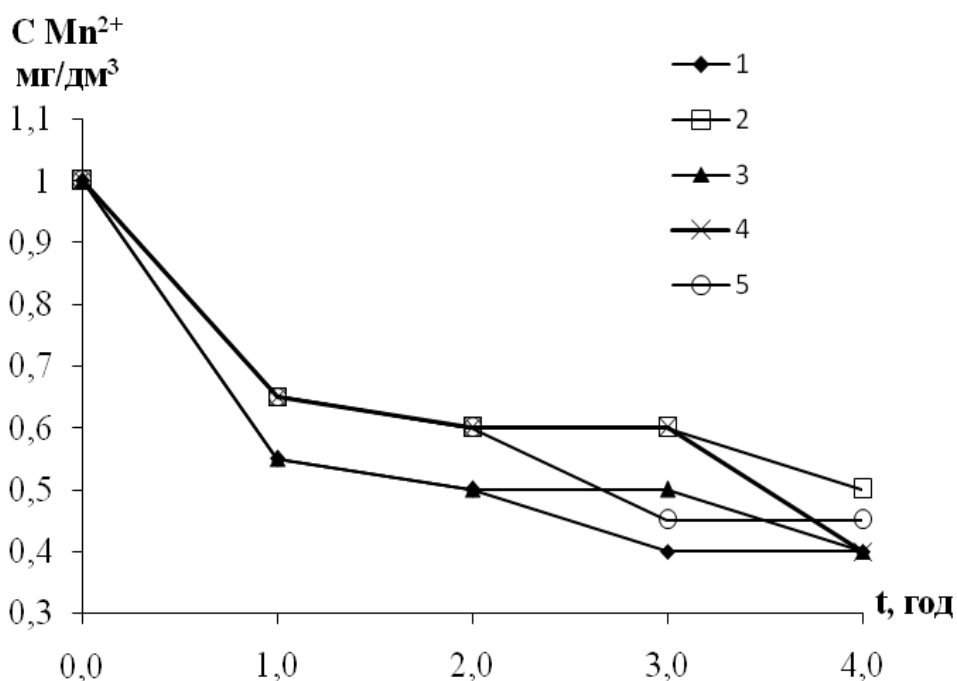


Рис.4.25. Залежність залишкової концентрації іонів марганцю (II) у артезіанській воді від часу відстоювання та дози гіпохлориту натрію NaClO при співвідношенні $Mn^{2+}:Cl^-$: 1:1 (1); 1:1,5 (2); 1:2 (3); 1:2,5 (4); 1:3 (5) за початкової концентрації марганцю 1 мг/дм³

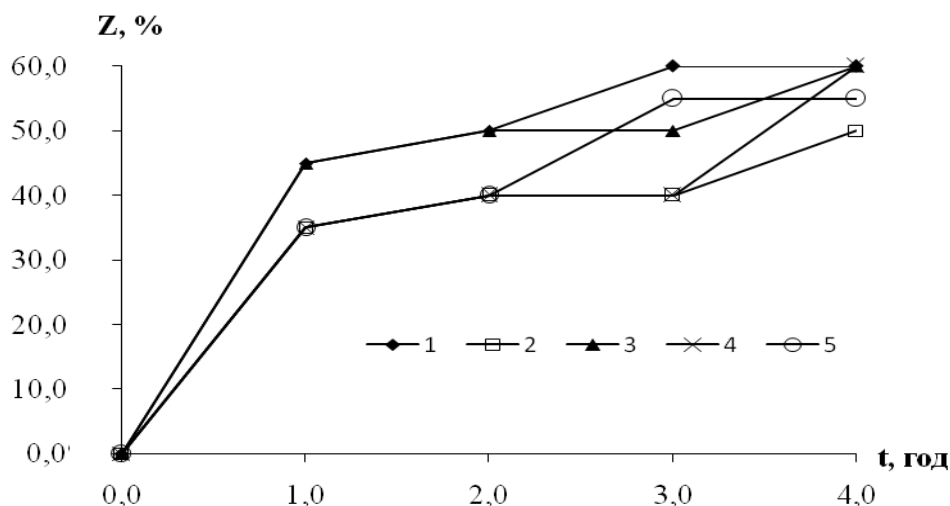


Рис.4.26. Залежність ступеню вилучення марганцю (II) у артезіанській воді від часу відстоювання та дози гіпохлорату натрію NaClO при співвідношенні $Mn^{2+}:Cl^-$: 1:1 (1); 1:1,5 (2); 1:2 (3); 1:2,5 (4); 1:3 (5) за початкової концентрації марганцю 1 мг/дм^3

Надлишок гіпохлориту натрію в такому розведеним розчині практично не впливав на ефективність очищення. Початкове значення рН розчину було 9,306, кінцеві значення були на рівні 8,892 – 8,906.

Цікаво відмітити, що при концентрації іонів марганцю 5 мг/дм^3 ступінь очищення води гіпохлоритом сягала 64 – 95 % (рис.4.27) при цьому ефективність очищення зростала зі збільшенням надлишку гіпохлориту.

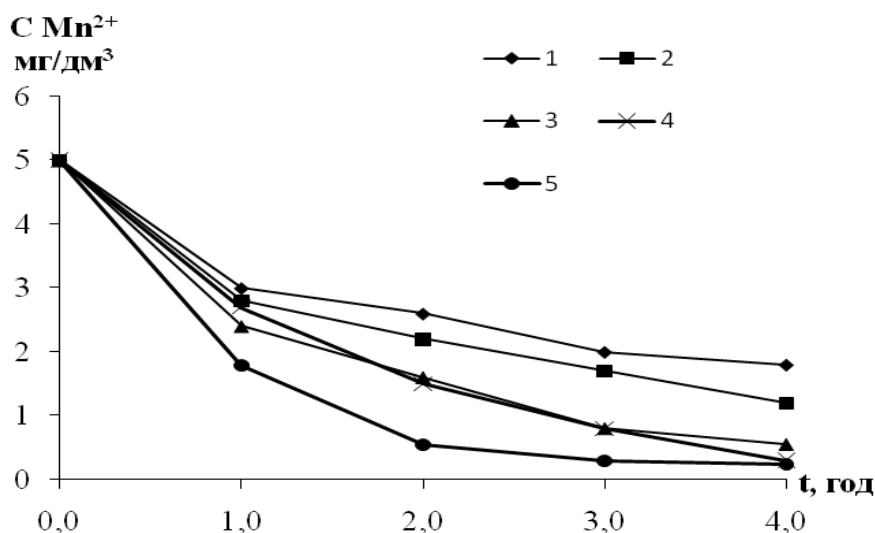


Рис.4.27. Залежність залишкової концентрації іонів марганцю (II) у артезіанській воді від часу відстоювання та дози гіпохлориту натрію NaClO при співвідношенні $Mn^{2+}:Cl^-$: 1:1 (1); 1:1,5 (2); 1:2 (3); 1:2,5 (4); 1:3 (5) за початкової концентрації марганцю 5 мг/дм^3

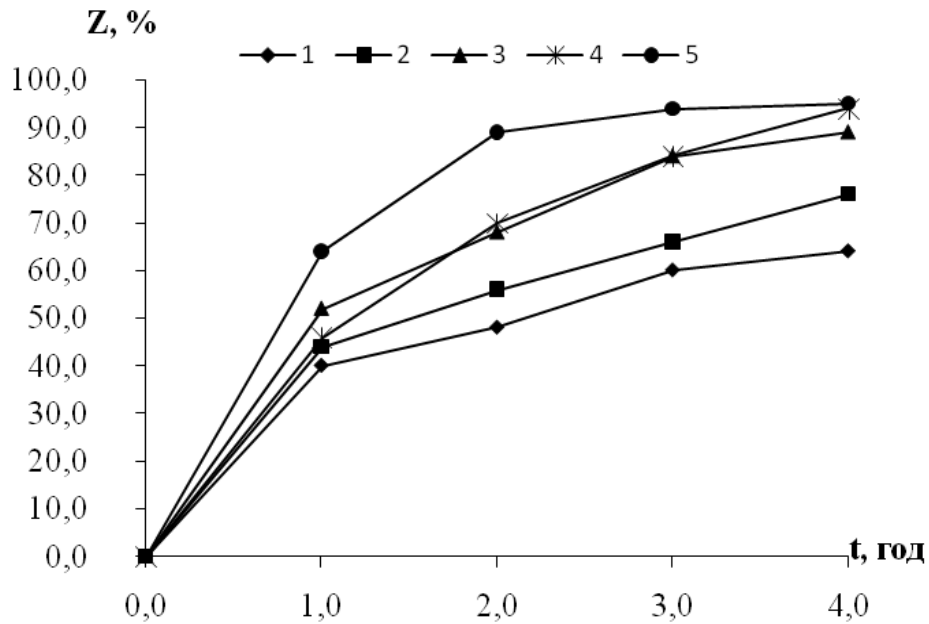


Рис.4.28. Залежність ступеню вилучення марганцю (II) у артезіанській воді від часу відстоювання та дози гіпохлорату натрію NaClO при співвідношенні $Mn^{2+}:Cl^-$: 1:1 (1); 1:1,5 (2); 1:2 (3); 1:2,5 (4); 1:3 (5) за початкової концентрації марганцю 5 мг/дм^3

При концентрації іонів марганцю 15 мг/дм^3 ступінь очищення становила 97,7-100 %. На ряду з цим залишкової концентрації по іонам марганцю на рівні $0,1 \text{ мг/дм}^3$ було досягнуто лише при 20 %-му надлишку гіпохлориту натрію через 4 години (рис.4.29 та рис.4.30).

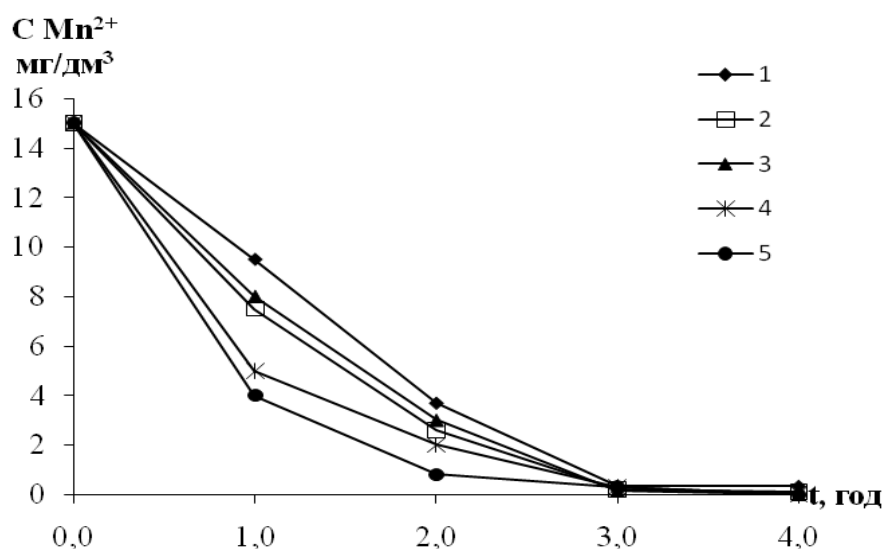


Рис.4.29. Залежність залишкової концентрації іонів марганцю (II) у артезіанській воді від часу відстоювання та дози гіпохлориту натрію NaClO при співвідношенні $Mn^{2+}:Cl^-$: 1:1 (1); 1:1,2 (2); 1:1,4 (3); 1:1,6 (4); 1:2 (5) за початкової концентрації марганцю 15 мг/дм^3

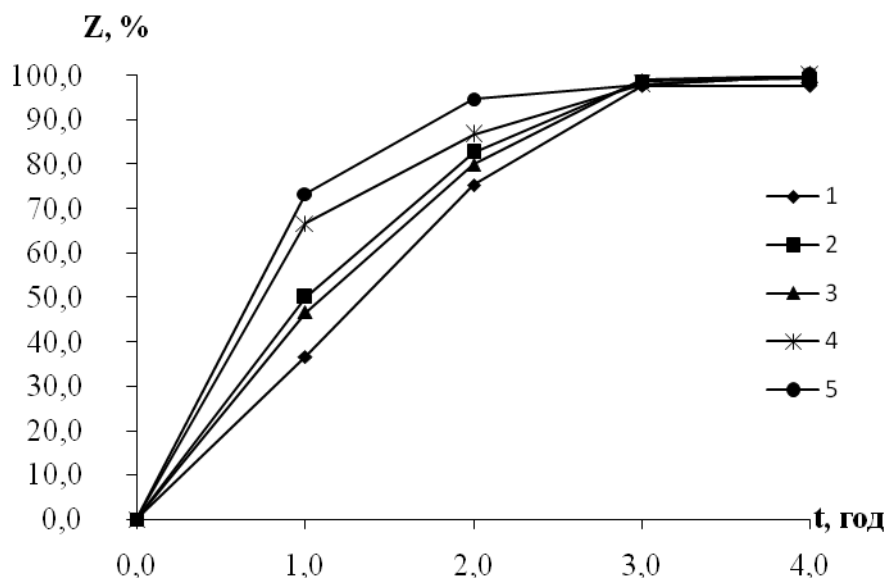


Рис.4.30. Залежність ступеню вилучення марганцю (II) у артезіанській воді від часу відстоювання та дози гіпохлорату натрію NaClO при співвідношенні $Mn^{2+}:Cl^-$: 1:1 (1); 1:1,2 (2); 1:1,4 (3); 1:1,6 (4); 1:2 (5) за початкової концентрації марганцю 15 мг/дм^3

За концентрації 30 мг/дм^3 було досягнуто повного вилучення марганцю(II) при всіх співвідношеннях концентрацій Mn^{2+} до ClO^- через 4 години відстоювання (рис.4.31 та рис.4.32).

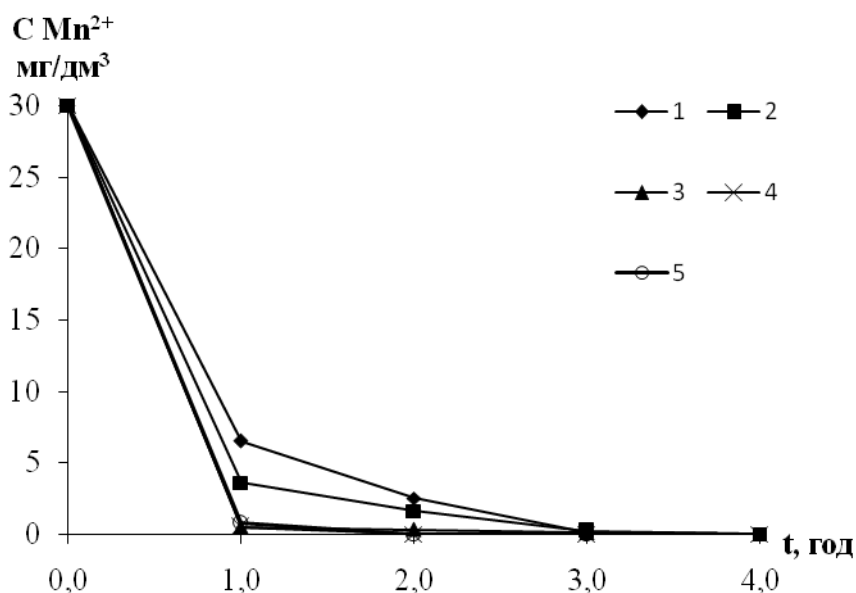


Рис.4.31. Залежність залишкової концентрації іонів марганцю (II) у артезіанській воді від часу відстоювання та дози гіпохлориту натрію NaClO при співвідношенні $Mn^{2+}:Cl^-$: 1:1 (1); 1:1,2 (2); 1:1,4 (3); 1:1,6 (4); 1:2 (5) за початкової концентрації марганцю 30 мг/дм^3

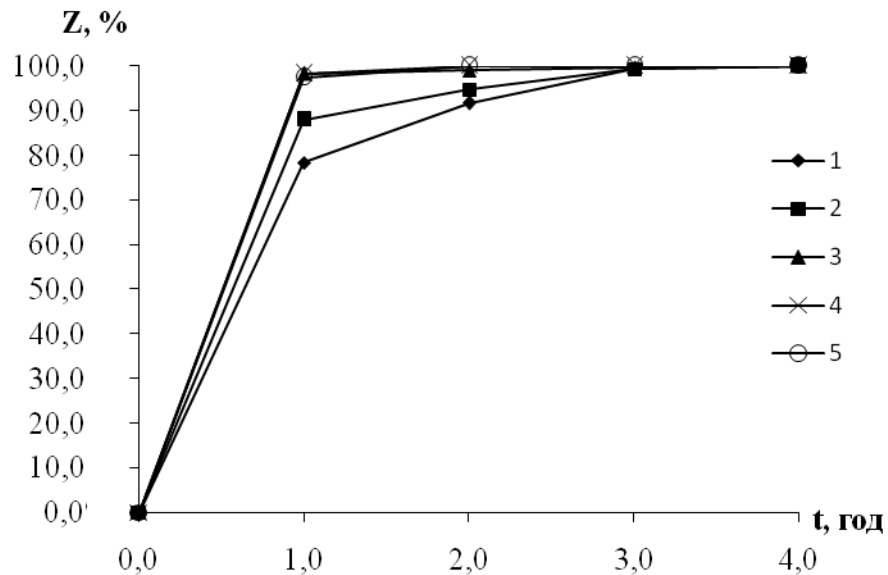


Рис.4.32. Залежність ступеню вилучення марганцю (II) у артезіанській воді від часу відстоювання та дози гіпохлорату натрію NaClO при співвідношенні $Mn^{2+}:Cl^-$: 1:1 (1); 1:1,2 (2); 1:1,4 (3); 1:1,6 (4); 1:2 (5) за початкової концентрації марганцю 30 мг/дм^3

Очевидно, що ефективність використання гіпохлориту натрію зростає при підвищенні вмісту іонів марганцю у воді. Використання гіпохлориту як окисника для очищення води від іонів марганцю доцільне при концентраціях вище 5 мг/дм^3 по іонам Mn^{2+} . При чому чим вище концентрація іонів марганцю тим менша кількість гіпохлориту натрію необхідна на його окислення.

Висновки до розділу 4

1. Досліджено процеси окислення іонів марганцю (II) в водопровідній та дистильованій воді. Як показали дослідження протягом 24-х годин відстоювання розчинів марганцю з концентраціями від 1 до 20 мг/дм^3 при вільному контакті з повітрям, окиснення іонів марганцю було незначним і становило менше 10 % у дистильованій воді та менше 20 % у водопровідній. При цьому залишкові концентрації марганцю були на рівні $0,95\text{-}13,5 \text{ мг/дм}^3$.

2. Проведено оцінку впливу рН середовища на ступінь вилучення іонів марганцю з розчинів приготованих на водопровідній та дистильованій воді з концентраціями 1,1-1,3 мг/дм³ при зміні рН від 7,7 до 10,0. Визначено, що у водопровідній воді при рН≤9 окислення іонів марганцю не відбувалося. Максимальний ступінь очищення води сягав 53 % при рН=10,0 за часу відстоювання 24 години. У водопровідній воді цей показник складав 34 % при рН=10,0.

3. Визначено вплив аерування на швидкість окиснення іонів марганцю(II) у водопровідній воді з концентраціями від 1 до 30 мг/дм³ за рН розчинів 8,5, 9,0 та 9,5. Встановлено, що ефективність вилучення іонів марганцю залежала від його концентрації та рН середовища. Так при концентрації марганцю 2 мг/дм³ найвищий ступінь вилучення сягав 67,5 % за рН=9,5, а за концентрацій марганцю 15 і 30 мг/дм³ становив відповідно 24,0 і 26,7 % . Мінімальна залишкова концентрація марганцю у розчині була 0,65 мг/дм³ через 6 годин за рН=9,5.

4. Досліджено застосування магнетиту в процесах деманганації природних вод у дозах 500 та 1000 мг/дм³ та вихідних концентраціях марганцю 1-30 мг/дм³. При дозі магнетиту 500 мг/дм³ було досягнуто зниження концентрацій марганцю на 15-60 % протягом 4-х годин. При підвищенні дози магнетиту до 1000 мг/дм³ ефективність вилучення марганцю склала 23-80 %. Значно вищої ефективності очищення води від марганцю було досягнуто при застосуванні магнетиту дозою 500 мг/дм³ за рН=9,0 та борбатуванні повітря. В цьому випадку ступінь очищення сягав 70 % при концентраціях марганцю 30 мг/дм³ та 90 % при концентраціях 1 і 5 мг/дм³ протягом 5-ти годин аерування. Також було відмічено зниження рН від 9,0-8,8 до 7,9-7,8.

5. Проведено дослідження застосування катіоніту КУ-2-8 модифікованого сполуками заліза з отриманням на його поверхні магнетиту. Встановлено, що за статичних умов застосування такого катіоніту забезпечило очищення води від іонів марганцю на 55-63 % протягом 24-х

годин контакту. Використання катіоніту та додаткового аерування значно прискорює процес очищення води від сполук марганцю. Ступінь очищення за 5 годин обробки води сягав 90-99 % при вихідних концентраціях марганцю 1-30 мг/дм³. Залишкові концентрації марганцю були нижчими 0,1 мг/дм³.

6. Досліджено роботу пілотної установки по деманганзації води, що включає каталітичний сорбент КУ-2-8 модифікований магнетитом. За початкової концентрації марганцю(II) у водопровідній воді 5 мг/дм³ було досягнуто повного його вилучення. Проте при використанні катіоніту в Na⁺ формі відмічено збільшення рН середовища на рівні 9,1-9,3. У разі переводу катіоніту КУ-2-8 в Ca²⁺ форму після модифікації рН очищеної води не змінювався і був у межах 8,2-8,5 при цьому забезпечуючи повне вилучення іонів марганцю.

7. Проведено оцінку ефективності застосування гіпохлориту натрію в ролі окисника при очищенні артезіанської води від іонів двовалентного марганцю. За статичних умов було визначено, що на ступінь вилучення марганцю впливає як його початкова концентрація у воді так і доза гіпохлориту натрію. При цьому очищення води від іонів марганцю проходить ефективніше з початковими концентраціями вище 5 мг/дм³. За концентрації іонів марганцю 30 мг/дм³ було досягнуто повного його вилучення за 4 години відстоювання при будь-якому співвідношенні концентрацій марганцю та гіпохлориту натрію.

РОЗДІЛ V

РОЗРОБКА ПРИНЦИПОВОЇ ТЕХНОЛОГІЧНОЇ СХЕМИ ДЛЯ ЗНЕЗАЛІЗНЕННЯ ТА ДЕМАНГАНАЦІЇ ВОДИ

Значний відсоток населення нашої країни використовує воду з підземних горизонтів, в яких зачасту присутні сполуки заліза та марганцю в понаднормованих концентраціях. Вміст заліза у підземній воді може коливатися в межах 5-20 мг/дм³, а вміст іонів марганцю 1-10 мг/дм³. Відповідно до діючих нормативів в Україні на питну воду допустимим вмістом загального заліза є 0,2 мг/дм³ та марганцю – 0,1 мг/дм³. Підвищені концентрації цих металів можуть призводити до проблем зі здоров'ям, відкладень на санітарно-технічних приладах та промислового обладнанні, а також погіршення якості води в цілому. Таким чином, знезалізнення та деманганация води для питних потреб є важливою задачею.

Зазвичай підземні води, особливо артезіанські, проходять очищення на локальних станціях водопідготовки, де наряду з вилученням іонів марганцю та заліза відбувається знесолення та вилучення іонів жорсткості. Для цих цілей найкраще використовувати розроблений нами каталітичний сорбент на основі катіоніту КУ-2-8, модифікований магнетитом. Принципову технологічну схему по знезалізненню та деманганацияї води представлено на рис.5.1.

Вода з артезіанської свердловини (1) глибинним насосом (8) подається в контактний резервуар (2) потім на фільтр з каталітичним завантаженням КУ-2-8 модифікованим магнетитом (3), після чого надходить у фільтр з завислим шаром полістирольного завантаження (4). Після фільтрування вода поступає в бак очищеної води (5) звідки насосом подається до споживача. Промивні води від промивки фільтрів збираються у резервуарі відстійнику (6), після освітлення осад направляється на фільтр-прес (7)

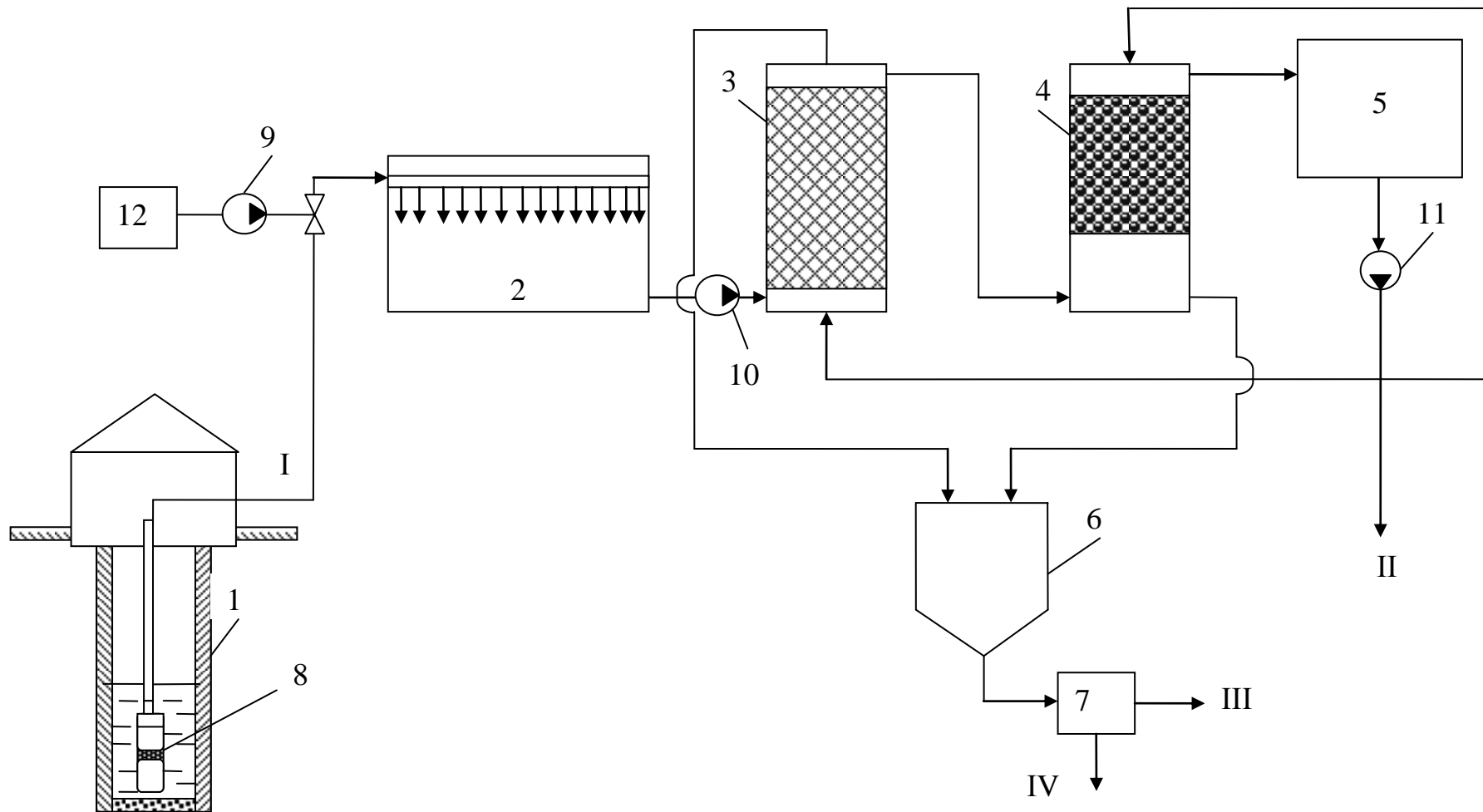


Рис. 5.1. 1 – артезіанська скважина; 2 – контактний резервуар; 3 – фільтр з каталітичним завантаженням; 4 – фільтр з завислим шаром полістиролу; 5 – резервуар очищеної води; 6 – резервуар усереднювач промивних вод; 7 – фільтр-прес; 8 – глибинний насос; 9, 10, 11 – насоси; 12 – витратний бак гіпохлориту натрію; I – подача води на очистку; II – подача води до споживача; III – відведення осаду; IV – скид води в каналізацію.

Для знезараження води та інтенсифікації окислення сполук заліза і марганцю в воду додається гіпохлорит натрію дозою 0,1 мг/дм³. На фільтрі з каталітичним завантаженням відбувається окиснення сполук заліза та марганцю, в результаті чого утворюється гідроксид заліза та оксид марганцю у вигляді зваженого осаду, який відфільтровується на фільтрі з завислим завантаженням. Для запобігання задержання осаду в об'ємі каталітичного завантаження, потік води направлений знизу вгору. Таким самим способом вода подається на фільтр з полістирольним завантаженням для повного затримання утвореного осаду в процесі окислення іонів заліза та марганцю.

Для промивки фільтрів використовують очищену воду, яку направляють згори в низ, відбираючи осад та промивні води внизу фільтра, після чого вони надходять в бак усереднювач та на фільтр прес. Ущільнений осад відправляється на утилізацію.

5.1. Техніко-економічна оцінка використання запропонованої принципової технологічної схеми знезалізнення та деманганації води

Для розрахунку економічної оцінки запропонованої схеми вилучення сполук заліза та марганцю за основу брали вихідні характеристики артезіанської води м. Києва представлені в розділі 2.1.

Вихідні характеристики: Ж = 4,8 мг-екв/дм³, [Fe²⁺]=0,5 мг /дм³, [Mn²⁺]=0,5 мг /дм³. При підготовці води була поставлена задача отримання очищеної води із наступними характеристиками: Ж=1,5 мг-екв/дм³, [Fe²⁺] \leq 0,2 мг/дм³, [Mn²⁺] \leq 0,1 мг/дм³. Так як стояла задача повного вилучення іонів марганцю та заліза із води, а також її пом'якшення, за базову технологію було прийнято іонообмінне очищення води з використанням відомого фільтруючого матеріалу Ecomix A представленого на ринку України компанією Ecosoft.

Матеріал Ecomix A складається з 5 компонентів різної природи та якостей, в результаті чого відбувається вилучення сполук марганцю, заліза та зниження вмісту солей жорсткості. Схема монтажу установки Ecomix представлена на рис.5.2.



Рис.5.2. Типова схема очищення води на установці Ecomix.

Заявлені виробником характеристики матеріалу представлені в табл.5.1 та табл. 5.2.

Таблиця 5.1

Технічні характеристики матеріалу Ecomix A.

Параметр	Значення
Швидкість фільтрації	20–25 м/год
Швидкість зворотної промивки	10–15 м/год
Швидкість промивки розчином солі	3–5 м/час
Витрата солі	100 г/л матеріалу
Концентрація розчину солі	8–10%
Витрата води на промивку	менше 10 л/л матеріалу
Робоча обмінна ємність за солями жорсткості	0,7 г-екв/л

Ефективність очищення води за допомогою матеріалу Есоміх А.

Параметр	Значення	
	Максимальний вміст в вихідній воді	Вміст в очищеній воді
Жорсткість, мг-екв/дм ³	15,0	<0,5
Залізо загальне, мг/ дм ³	15,0	<0,2
Марганець, мг/ дм ³	3,0	<0,05

Продуктивність установок по очистці води приймаємо 1825000 м³/рік чи 5000 м³/добу.

Розрахунок базової технології

Об'єм фільтрувального завантаження (W) розраховували за формулою:

$$W = \frac{Q \cdot (C_{\text{поч}} - C_{\text{кін}})}{E_p \cdot n}, \quad (1)$$

де Q – витрата води за добу, м³/добу;

C_{поч} – початкова концентрація іонів, мг-екв/дм³;

C_{кін} – кінцева концентрація іонів, мг-екв/дм³;

E_p – робоча ємність іоніту, мг-екв/дм³;

n – число регенерацій за добу.

$$C_{\text{поч}} = C_{\text{поч}}^{\text{Ж}} + C_{\text{поч}}^{\text{Fe}} + C_{\text{поч}}^{\text{Mn}}$$

$$C_{\text{поч}}^{\text{Ca}} = 4,8 + 0,02 + 0,02 = 4,84$$

Тоді об'єм фільтрувального завантаження:

$$W_k = \frac{5000 \cdot (4,84 - 0,1)}{700 \cdot 1} = 33,85 \approx 32 \text{ м}^3.$$

Вартість обладнання, матеріалів, реагентів та утилізації відходів за базовою технологією:

Вартість матеріалу Еsomix А на 18.04.19 становить 6230 грн/мішок 25дм^3 тобто 249200 грн/м^3 . Тоді загальна вартість буде становити:

$$V_{\phi} = 32 \cdot 249200 = 7974400 \text{ грн.}$$

Приймаємо, що термін окупності обладнання складає 3 роки, тоді з розрахунку на добу вартість затрат на матеріал складатиме:

$$V_{\phi} = 7974400 / 365 \cdot 3 = 7282,56 \text{ грн/добу}$$

Розрахуємо вартість солі (хлориду натрію), яка необхідна для регенерації матеріалу. Заявлена витрата солі на регенерацію фільтра становить 100 г/дм^3 тобто 100 кг/м^3 . Витрата солі на добу складе:

$$q_{NaCl} = 100 \cdot 32 = 3200 \text{ кг або } 3,2 \text{ т.}$$

Ціна таблетованої солі 299 грн/25 кг або 11,96 грн/кг. Тоді витрати на сіль складатимуть:

$$V_c = 3200 \cdot 11,96 = 38272 \text{ грн/добу}$$

Витрата води на одну регенерацію фільтра складається з витрат на розпушувальну промивку $Q_{рп}$, приготування регенераційного розчину $Q_{р,р}$, відмивку фільтра від продуктів регенерації $Q_{від}$. Виробник заявляє що витрата води на промивку фільтра включаючи спушення та відмивку становить 10 дм^3 на 1дм^3 або 10 м^3 на 1 м^3 матеріалу. Таким чином за добу на одну промивку буде витрачатися:

$$Q_{р,р} + Q_{від} = 32 \cdot 10 = 320 \text{ м}^3$$

Витрата води на приготування регенераційного розчину солі визначається за формулою:

$$Q_{р,р} = \frac{q_{NaCl} \cdot 100}{\rho \cdot b}$$

де b – концентрація регенеративного розчину, %; ρ – густина регенеративного розчину, т/м^3 .

$$Q_{р,р} = \frac{3,2 \cdot 100}{1,0707 \cdot 10} = 29,88 \text{ м}^3$$

При вартості води з артезіанської скважини в розмірі $0,49\text{ грн/м}^3$ витрати на регенерацію та промивку фільтра становитимуть:

$$B_{\text{пр}} = (320 + 29,88) \cdot 0,49 = 171,44 \text{ грн/добу}$$

Витрата води на розведення розчинів після регенерації розраховували в залежності від допустимих норм на скид в каналізацію по хлор іонам. При нормі 350 мг/дм^3 по хлоридам кратність розведення 10% розчину NaCl становитиме $60600/350 = 173$ раз. Тоді об'єм води, що необхідний на розведення $29,88 \text{ м}^3$ регенераційного розчину становить:

$$W_{\text{розв}} = 29,88 \cdot 173 = 5169,24 \text{ м}^3$$

Витрати на воду для розведення становитимуть:

$$B_{\text{розв}} = 5169,24 \cdot 0,49 = 2532,93 \text{ грн/добу}$$

Витрати на плату за скид в каналізацію:

$$B_{\text{кан}} = (5169,24 + 320) \cdot 7,97 = 43749,24 \text{ грн/добу}$$

Загальні витрати на водопідготовку за базовою технологією за добу будуть становити:

$$B_{\Sigma} = B_{\text{ф.}} + B_{\text{с.}} + B_{\text{пр.}} + B_{\text{розв.}} + B_{\text{кан}} = \\ 7282,56 + 38272 + 171,44 + 2532,93 + 43749,24 = 92008,17 \text{ грн.}$$

На 1 м^3 витрати будуть становити:

$$B_{\Sigma \text{пит}} = \frac{92008,17}{5000} = 18,40 \text{ грн/м}^3.$$

Запропонована технологія

В запропонованій нами схемі знезалізнення та деманганації води використовується фільтрувальне завантаження на основі катіоніту КУ-2-8 модифіковане солями заліза(II) та (III) з отриманням каталітичної плівки у вигляді магнетиту. Тому вартість такого завантаження буде включати в себе витрати на катіоніт КУ-2-8 та модифікуючі агенти: хлорид заліза, сульфат заліза та луг. Технічні характеристики катіоніту КУ-2-8 описані в розділі 2.1 (табл.2.2).

Об'єм фільтрувального завантаження ($W_{\text{ф.з.}}$) розраховуємо виходячи з умов досягнення ефективності окислення сполук заліза та марганцю.

Виходячи з досліджень необхідна ефективність досягається за швидкості фільтрування 8 м/год, час контакту приймаємо 10 хв. В такому випадку площа фільтрування буде становити:

$$F_{\text{ф.з.}} = \frac{Q}{V_{\text{ф}}} = \frac{208}{8} = 26 \text{ м}^2$$

де Q – витрата води за годину, м³/год;

Висота шару завантаження буде складати:

$$H_{\text{ф.з.}} = \frac{V_{\text{ф}} \cdot t}{60} = 8 \cdot \frac{10}{60} = 1,3 \text{ м}$$

Тоді об'єм катіоніту буде складати:

$$W_{\text{ф.з.}} = F_{\text{ф.з.}} \cdot H_{\text{ф.з.}} = 1,3 \cdot 26 = 33,8 \approx 34 \text{ м}^3.$$

Середня вартість матеріалу КУ-2-8 на 18.04.19 становить 1000 грн/мішок 25 дм³ тобто 40000 грн/м³. Тоді загальна вартість буде становити:

$$B_{\text{к}} = 34 \cdot 40000 = 1360000 \text{ грн.}$$

Приймаємо, що термін окупності обладнання складає 3 роки, тоді з розрахунку на добу вартість витрат на матеріал складатиме:

$$B_{\text{ф}} = 1360000/365 \cdot 3 = 1242 \text{ грн/добу}$$

Витрате солі хлориду та сульфату заліза розраховували відповідно нашій методиці обробки фільтрувального матеріалу описаній в розділі 2.3.3.

Для цього було перераховано кількість солей, яка необхідна для приготування розчинів на розрахований об'єм катіоніту. Маса солі FeSO₄×7H₂O складає 2400 кг або 2,4 т, маса солі FeCl₃×6H₂O становить 2740кг або 2,74 т. Вартість солей заліза на 18.04.19 становить: солі FeCl₃×6H₂O – 35 грн/кг або 35000 грн/т, солі FeSO₄×7H₂O – 5грн/кг або 5000грн/т. Тоді загальна вартість буде становити:

$$B_{\text{FeSO}_4} = 2,4 \cdot 5000 = 12000 \text{ грн.}$$

$$B_{\text{FeCl}_3} = 2,74 \cdot 35000 = 95900 \text{ грн.}$$

Розраховуємо витрату луку на обробку катіоніту також виходячи з методики приготування модифікованого матеріалу. Для цього нам необхідно 1% розчин NaOH об'ємом 75 м^3 . Тоді маса NaOH становитиме:

$$q_{\text{NaOH}} = 75000 \cdot 1,0/100 = 750 \text{ кг}$$

Вартість луку в середньому становить 35 грн/кг. Тоді загальна вартість буде складати:

$$V_{\text{NaOH}} = 750 \cdot 35 = 26250 \text{ грн.}$$

Об'єм води необхідний для приготування розчину луку становить 75 м^3 води, вартість якої буде складати: $75 \cdot 0,49 = 36,75$ грн.

Розчини після модифікації катіоніту зливаються для усереднення та скидаються в каналізацію. Для цього необхідно розрахувати кратність розведення відповідно до норм на скид в каналізацію по сульфат та хлорид іонам. Для розведення розчину FeSO_4 при нормі по сульфатам 500 мг/дм^3 необхідно 1776 м^3 , а для розведення розчину FeCl_3 при нормі по хлоридам 350 мг/дм^3 необхідно $3084,4 \text{ м}^3$. Тоді загальна вартість води на розведення становитиме:

$$V_{\text{розв}} = (1776 + 3084,4) \cdot 0,49 = 2381,6 \text{ грн}$$

Вартість води на скид в каналізацію буде:

$$V_{\text{скид}} = (1776 + 3084,4 + 75) \cdot 7,97 = 39335,14 \text{ грн}$$

З розрахунку, що термін окупності обладнання складає 3 роки, вартість витрат на модифікацію фільтра на добу буде становити:

$$V_{\text{мод}} = (12000 + 95900 + 26250 + 36,75 + 2381,6 + 39335,14) / 365 \cdot 3 = 160,64 \text{ грн/добу}$$

Витрата води на спущення завантаження:

$$Q_{\text{сп}} = \frac{60}{1000} \cdot F \cdot I \cdot t, \text{ м}^3/\text{добу}, \quad (3)$$

де F – площа поверхні фільтрувального завантаження, м^2 ;

I – інтенсивність подачі води на спущування іоніту ($I_k = 6 \text{ дм}^3/(\text{с} \cdot \text{м}^2)$);

t – часу спущування іоніту ($t = 7 \text{ хв}$);

$$Q_{\text{сп}} = \frac{60}{1000} \cdot F \cdot I \cdot t, \text{ м}^3/\text{добу},$$

Площа поверхні фільтруючого завантаження ($F_{ф.з.}$) становить 26 м^2 .

Тоді витрата води на спушування:

$$q_{сп}^k = \frac{60}{1000} \cdot 26 \cdot 6 \cdot 7 = 65,52 \text{ м}^3/\text{добу}.$$

Витрата води на промивку складає 5 м^3 на 1 м^3 завантаження і становить:

$$q_{пр}^k = 5 \cdot 34 = 170 \text{ м}^3/\text{добу}.$$

При вартості води з артезіанської скважини в розмірі $0,49 \text{ грн/м}^3$ витрати на регенерацію та промивку фільтру становитимуть:

$$V_{пр} = (170 + 65,57) \cdot 0,49 = 115,4 \text{ грн/добу}$$

Загальні витрати на водопідготовку за даною технологією за добу будуть становити:

$$V_{\Sigma} = V_{ф.з.} + V_{мод.} + V_{пр.} = 1242 + 160,64 + 115,4 = 1518,04 \text{ грн.}$$

На 1 м^3 витрати будуть становити:

$$V_{\Sigma_{пит}} = \frac{1518,04}{5000} = 0,30 \text{ грн/м}^3.$$

Враховуючи вартість відібраної води ($0,50 \text{ грн/м}^3$) витрати будуть становити $0,80 \text{ грн/м}^3$.

Економічний ефект для установки продуктивністю $5000 \text{ м}^3/\text{добу}$ складе: $92008,17 - 1518,4 = 90489,77 \text{ грн}$ чи $18,40 - 0,80 = 17,6 \text{ грн/м}^3$.

Висновки до розділу 5

В розділі представлено технологічну схему очищення артезіанської води від сполук заліза та марганцю. На основі проведених досліджень по знезалізненню та деманганації води запропоновано використання фільтрувального завантаження на основі іонообмінної смоли та магнетиту в якості каталітичного фільтру, для вилучення іонів заліза та марганцю.

При техніко-економічній оцінці даної технології було встановлено, що витрати на водопідготовку за запропонованою технологією знезалізнення та деманганації води продуктивністю $5000 \text{ м}^3/\text{добу}$ будуть становити $0,80 \text{ грн/м}^3$ очищеної води, або $1 \text{ млн. } 440 \text{ тис. грн./рік}$.

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі вирішено актуальну задачу очищення води від сполук заліза та марганцю.

1. Вивчено процеси окислення іонів заліза у водному середовищі. Встановлено, що ступінь окислення заліза при його концентраціях від 1 до 30 мг/дм³ залежить від часу контакту води з повітрям та реакції середовища, а також початкової концентрації металу у воді. Визначено кінетичні залежності процесів окислення заліза у воді та розраховані константи швидкості проходження процесу. Дані процеси переважно описуються рівняннями 1-го порядку при концентраціях 1 – 10 мг/дм³ та рівняннями 2-го порядку при концентраціях 15 – 30 мг/дм³.

2. Встановлено, що при застосуванні магнетиту в процесах знезалізнення природних вод за низьких концентрацій заліза зниження його вмісту до рівня ГДК досягається за 4 години при дозі 100 мг/дм³ та за 1 годину при дозі 200 мг/дм³. За високих концентрацій ефективно знезалізнення відбувається при дозі магнетиту 500-1000 мг/дм³.

3. Розроблено спосіб модифікації катіоніту КУ-2-8 сполуками заліза з отриманням сорбенту модифікованого магнетитом для покращення технологічних параметрів процесу знезалізнення води. Встановлено, що застосування такого катіоніту значно прискорює процес очищення води від сполук заліза. Обумовлено це сорбційною та каталітичною властивістю сорбенту, який забезпечує вилучення заліза на 50-90% за 1 годину.

4. Досліджено роботу пілотної установки по знезалізненню води, що включає каталітичний сорбент на основі магнетиту та іонообмінної смоли. Спостерігалось зниження концентрацій залишкового заліза до 0,2 мг/дм³ в очищеній воді. Визначено, що оптимальними швидкостями фільтрування є 1,5 – 4,5 м/год, при яких відбувається рівномірне накопичення осаду в товщі фільтрувального завантаження, що призводить до ефективного окиснення іонів заліза та подовження фільтроциклу.

5. Вивчено процеси окислення іонів марганцю(II) у водному середовищі. Встановлено, що при відстоюванні розчинів марганцю з концентраціями від 1 до 20 мг/дм³ протягом 24-х годин при вільному контакті з повітрям, окиснення іонів марганцю було незначним і становило 10 – 20 %.

6. Проведено оцінку впливу рН середовища та аерування на ступінь вилучення іонів марганцю з розчинів за початкових концентрацій від 1 до 20 мг/дм³. Встановлено, що ефективність вилучення іонів марганцю зростає з підвищенням рН середовища до 8,5 – 9,5 та борбатуванні повітря. При концентрації марганцю 2 мг/дм³ найвищий ступінь вилучення сягав 67,5 % за рН=9,5, а за концентрацій марганцю 15 і 30 мг/дм³ становив відповідно 24,0 і 26,7 %. Мінімальна залишкова концентрація марганцю у розчині була 0,65 мг/дм³ через 6 годин за рН=9,5.

7. Досліджено застосування магнетиту в процесах деманганації природних вод у дозах 500 та 1000 мг/дм³ та вихідних концентраціях марганцю 1 – 30 мг/дм³. Було досягнуто зниження концентрацій марганцю на 60 – 80% протягом 4-х годин. Значно вищої ефективності очищення води від марганцю було досягнуто при застосуванні магнетиту дозою 500 мг/дм³ за рН=9,03 та борбатуванні повітря. В цьому випадку ступінь очищення сягав 70 % при концентраціях марганцю 30 мг/дм³ та 90 % при концентраціях 1 і 5 мг/дм³ протягом 5-ти годин аерування.

8. Встановлено, що за статичних умов застосування катіоніту КУ-2-8 модифікованого сполуками заліза з отриманням на його поверхні магнетиту забезпечує очищення води від іонів марганцю на 55 – 63 % протягом 24-х годин контакту. Використання катіоніту та додаткового аерування значно прискорює процес очищення води від сполук марганцю. Ступінь очищення за 5 годин обробки води сягав 90 – 99 % при вихідних концентраціях марганцю 1 – 30 мг/дм³. Залишкові концентрації марганцю були нижчими 0,1 мг/дм³.

9. Досліджено роботу пілотної установки по деанганації води, що включає каталітичний сорбент КУ-2-8 модифікований магнетитом. В динамічних умовах за початкової концентрації марганцю(II) у водопровідній воді 5 мг/дм³ було досягнуто повного його вилучення. Проте при використанні катіоніту в Na⁺ формі відмічено збільшення рН середовища на рівні 9,1 – 9,3. У разі перевodu катіоніту КУ-2-8 в Ca²⁺ форму після модифікації рН очищеної води не змінювався і був у межах 8,2 – 8,5 при цьому забезпечуючи повне вилучення іонів марганцю.

10. Запропоновано технологічну схему очищення артезіанської води від сполук заліза та марганцю, що дозволяє отримувати воду високої якості зі значним економічним ефектом в порівнянні з типовою схемою знезалізнення та деманганації води.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Твердохліб М. М. Використання фільтруючого матеріалу змішаної дії при підготовці питної води / М. М. Твердохліб, М. Д. Гомеля, О. М. Терещенко // Вісник Одеської державної академії будівництва та архітектури. – 2015. – № 59. – С.111 – 117.
2. Гомеля М. Д. Дослідження ефективності очищення води від сполук заліза за допомогою модифікованих фільтрувальних завантажень / М. Д. Гомеля, М. М. Твердохліб // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2016. – Вип. 2, № 10(80). – С. 47 – 52.
3. Твердохліб М. М. Дослідження динаміки процесу очищення води від сполук заліза на каталітичному фільтрі / М. М. Твердохліб, М. Д. Гомеля // Вчені записки ТНУ імені В.І. Вернадського. Серія Технічні науки. – 2018. – Том 29(68). – № 6. – С. 87 – 91.
4. Твердохліб М. М. Дослідження ефективності знезалізнення води в присутності магнетиту та модифікованої магнетитом смоли / М. М. Твердохліб, М. Д. Гомеля// Проблеми водопостачання, водовідведення та гідравліки: Науково-технічний збірник. – К. : КНУБА. – 2017. – Вип. 28. – С. 324 – 332.
5. Твердохліб М. М. Каталітичний ефект гідролізу сполук заліза при знезалізненні підземних вод / М. М. Твердохліб, М. Д. Гомеля // Проблеми водопостачання, водовідведення та гідравліки: Науково-технічний збірник. – К.: КНУБА. – 2019. – Вип. 29. – С. 37 – 45.
6. Твердохліб М. М. Знезалізнення води за допомогою суміші іонообмінних матеріалів / М. М. Твердохліб, М. Д. Гомеля // Науково-практичний журнал «Екологічні науки». – 2019. – №24. – С. 40 – 52.
7. Гомеля М. Д. Знезалізнення природних вод в присутності іонів жорсткості / М. Д. Гомеля, Г. Г. Трохименко, М. М. Твердохліб // Екологічна безпека та природокористування: Зб. наук. праць. – 2015. – № 4(20). – С.57 – 62.

8. Твердохліб М. М. Вплив концентрації заліза на швидкість його окислення у воді / М. М. Твердохліб, О. В. Глушко, М. Д. Гомеля. // Проблеми водопостачання, водовідведення та гідравліки: Науково-технічний збірник. – К.: КНУБА. – 2016. – Вип. 26. – С. 82-92.

9. Твердохліб М. М. Оцінка ефективності іонообмінних фільтрів при видаленні заліза із води / М. М. Твердохліб, М. Д. Гомеля, О. П. Хохотва // Вісник Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут» Серія «Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження». – 2016. – № 1 (15). – С. 86-92.

10. Твердохліб М. М., Москалець І. О., Гомеля М. Д. Дослідження процесу окислення двохвалентного заліза в природних водах // Збірка тез доповідей XVI II Міжнародної науково-практичної конференції «Екологія. Людина. Суспільство», 27-29 травня 2015 р. – Київ, 2015. – С. 134.

11. Твердохліб М. М., Москалець І. О., Гомеля М. Д. Застосування сумішей катіонітів в процесах пом'якшення води // Матеріали X міжнародної науково-технічної конференції «Проблеми екології та енергозбереження в суднобудуванні», 5-7 червня 2015 р. – Миколаїв, 2015. – С. 104 – 106.

12. Твердохліб М. М., Москалець І. О., Гомеля М. Д. Дослідження окислювальної здатності фільтруючого завантаження при знезалізненні води // Матеріали III Міжнародної науково-практичної конференції «Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти», 28-30 жовтня 2015 р. – м. Київ, 2015. – С. 197 – 199.

13. Твердохліб М. М., Гомеля М. Д. Доцільність застосування катіонітів для знезалізнення природних вод при низьких концентраціях заліза // Збірник тез доповідей VII Всеукраїнської науково-практичної конференції молодих учених, аспірантів і студентів, 26-27 квітня 2016 р. – Одеса, 2016. – С. 56 – 59.

14. Твердохліб М. М. Розробка каталітичного завантаження для знезалізнення води // Екологічна безпека держави: тези доповідей X

Всеукраїнської науково-практичної конференції молодих учених і студентів, 21 квітня 2016 р.– Київ, 2016. – С. 71.

15. Твердохліб М. М. Аналіз кінетичних параметрів процесу окислення іонів феруму в артезіанській воді // IV Міжнародно науково-практична конференція «Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти», 26-28 жовтня 2016 р. – Київ, 2016. – С. 172 – 174.

16. Твердохліб М. М., Гомеля М. Д. Вплив середовища на окислення сполук заліза у воді // Матеріали VI Всеукраїнської науково-практичної конференції викладачів, аспірантів та студентів «Техногенно-екологічна безпека України: стан та перспективи розвитку», 7-15 листопада 2016 р. – Ірпінь, 2016. – С. 150 – 152.

17. Твердохліб М. М. Дослідження каталітичного ефекту феруму (III) на реакція окиснення феруму (II) киснем повітря // Матеріали IV Міжнародної наукової конференції молодих вчених «Екологія, неоекологія, охорона навколишнього середовища та збалансоване природокористування», 1-2 грудня 2016 р. – Харків, 2016. – С. 175 – 176.

18. Твердохліб М. М., Гомеля М. Д. Оцінка каталітичної здатності модифікованих сорбентів // V Міжнародна науково-практична конференція «Сучасні проблеми біології, екології та хімії», 26-28 квітня 2017 р. – Запоріжжя, 2017. – С. 223.

19. Твердохліб М. М., Гомеля М. Д. Використання матеріалів при вилученні сполук заліза із води // Збірка матеріалів II Всеукраїнської конференції молодих науковців «Сучасні проблеми природничих наук», 19-20 квітня 2017 р. – Ніжин, 2017. – С. 41

20. Твердохліб М. М. Розробка магнітного сорбенту на основі полімерної смоли та магнетиту // Матеріали I Всеукраїнської науково-практичної інтернет-конференції «Наука III тисячоліття: пошуки, проблеми, перспективи розвитку», 20-21 квітня 2017 р. – Бердянськ, 2017. – Ч.1. – С. 352.

21. M. M. Tverdokhleb. Water purification from iron compounds using modified filter media // Екологічна безпека держави: тези доповідей X Всеукраїнської науково-практичної конференції молодих учених і студентів, 20 квітня 2017 р. – Київ, 2016. – С. 84.

22. Твердохліб М. М., Гомеля М. Д. Очищення природних вод від сполук заліза з використанням каталітичних завантажень // Екологія, охорона навколишнього середовища та збалансоване природокористування: освіта – наука – виробництво – 2017 : зб. тез доповідей XX Міжнародної науково-практичної конференції, 19-22 квітня 2017 р. – Харків, 2017. – С. 197.

23. Tverdokhlib M., Gomelya N. The efficiency of ion-exchange filters for the removal of iron from water // Четвертий міжнародний молодіжний конгрес «Захист навколишнього середовища. Збалансоване природокористування», 26-27 квітня 2017р. – Львів, 2017. – С. 115 – 116.

24. Твердохліб М. М., Гомеля М. Д. Визначення швидкості фільтрування при знезалізненні води на каталітичному фільтрі // Збірника тез доповідей VIII Міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології», 26-28 квітня 2017 р. – Дніпро, 2017. – Т. 1. – С.101.

25. Твердохліб М. М., Гомеля М. Д. Застосування магнетиту в якості сорбенту каталізатору для очищення природних вод від заліза // Збірник наукових статей XIV Всеукраїнських наукових Таліївських читань, 16-17 квітня 2018 р. – Харків, 2018. – С. 164 – 166.

26. Твердохліб М. М. Застосування магнетиту в якості каталізатору для інтенсифікації процесу окиснення сполук заліза у воді // Екологічна безпека держави: тези доповідей X Всеукраїнської науково-практичної конференції молодих учених і студентів, 19 квітня 2017 р. – Київ, 2018. – С. 84.

27. Твердохліб М. М. Видалення сполук марганцю з природних вод при умові попередньої аерації та підвищенні рН середовища // Актуальні проблеми сучасної хімії: Матеріали II Всеукраїнської науково-практичної

конференції студентів, аспірантів та молодих науковців з міжнародною участю, 24-25 травня 2018 р. – Миколаїв, 2018. – С. 97

28. Твердохліб М. М., Гомеля М. Д. Очищення природних вод від сполук заліза при використанні сорбенту модифікованого магнетитом // Матеріали Міжнародної наукової конференції молодих вчених «Регіональні проблеми охорони довкілля», 1 червня 2018 р. – Одеса, 2018. – С. 213 – 215.

29. Знезалізнення підземних вод для питних цілей [монографія] / В.О. Орлов, О.М. Квартенко, С.Ю. Мартинов, Ю.І. Гордієнко. – Рівне: УДУВГП, 2003. – 155 с.

30. Экологическая гидрогеология / А. П. Белоусова, И. К. Гавич, А. Б. Лисенков, Е. В. Попов,. – М.: Академкнига, 2006. – 400 с.

31. Water Chemistry: An Introduction to the Chemistry of Natural and Engineered Aquatic Systems / Brezonik P.L., Arnold W.A. – Oxford, 2011. – 809 p.

32. Khadse G. K. Removal of iron and manganese from drinking water supply / G. K. Khadse, P. M.Patni, P. K. Labhasetwar // Sustainable Water Resources Management. – 2015. – Vol. 1(2). – P. 157 – 165.

33. Геохимия подземных вод хозяйственно-питьевого назначения / Крайнов С.Р., Швец В.М.. – М.: Недра, 1987. – 237 с.

34. Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters. / Stumm W., Morgan J.J.. – Wiley Interscience, 2012. – 100 p.

35. Michael A. Henderson. The interaction of water with solid surfaces: fundamental aspects revisited / Michael A. Henderson // Surface Science Reports. – 2002. – Vol. 46. – P. 1 – 308.

36. Geochemistry, Groundwater and Pollution. 2nd Edition. / C.A.J. Appelo, Dieke Postma. - CRC Press. London, 2004. – 683 p.

37. Белоконова Н.А. Определение устойчивости и биологической активности органических соединений железа (II,III) в водных растворах / Н.А. Белоконова, И.И. Калиниченко, О.А. Антропова, Е.А. Пятов // Вестник Уральской медицинской академической науки. – 2010. – №2. – С. 86 – 88.

38. John D Hem. Chemical Factors that Influence the Availability of Iron and Manganese in Aqueous Systems / John D Hem // GSA Bulletin. – 2009. – Vol. 83. – № 2. – P. 443 – 450.

39. Fluvial and hydrothermal input of manganese into the Arctic Ocean / Middag R., H.J.W. de Baar, Laan P., Klunder M.B. // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2011. – №75. – P. 2393 – 2408.

40. Simultaneous NH_4^+ -N and Mn^{2+} removal from drinking water using a biological aerated filter system : Effects of different aeration rates. / Abu Hasan, Hassimi; Sheikh Abdullah, Siti Rozaimah; Kamarudin, Siti Kartom; Tan Kofli, Noorhisham; Anuar, Nurina. // Separation and Purification Technology. – 2013. – Vol. 118. – P. 547-556.

41. Белоконова Н.А., Важенин В.А., Наронова Н.А., Божко Я.Г. Исследование свойств водных систем, содержащие природные органические примеси. // Успехи современного естествознания. – 2016. – № 3. – С. 19-23.

42. Зуев Е.Т. Питьевая минеральная вода. Требования мировых и европейских стандартов к качеству и безопасности. / Е.Т. Зуев, Г.С. Фомин. – М.: Протектор, 2003. – 320 с.

43. Кутлыева А.Г. Влияние минерального состава питьевой воды на состояние здоровья человека // Сборник статей Международной научно-практической конференции «Современная наука: теоретический и практический взгляд», 28 ноября, 2015. – С. 34-37.

44. Chowdhury S., Mazumder M. A. J., Al-Attas O., Husain T. Heavy metals in drinking water: Occurrences, implications, and future needs in developing countries // Science of The Total Environment. – 2016. – № 569. – P. 476 – 488.

45. Кулаков, В. В. Обезжелезивание и деманганация подземных вод [Текст]: учеб, пособие / В. В. Кулаков, Е. В. Сошников, Г. П. Чайковский. – Хабаровск: ДВГУПС, 1998. – 100 с.

46. Куницький С.О. Сучасні технології водопідготовки залізовмісних вод для харчових цілей / С.О. Куницький, М.М. Меддур, В.В. Куницький, С.В. Гаврилук // Збірник тез доповідей IV Всеукраїнської науково-практичної

конференції молодих учених, аспірантів та студентів «Вода в харчовій промисловості»: Збірник матеріалів IV науково-практичної конференції. – Одеса : ОНАХТ, 2013. – С. 125–127.

47. Турбинский В.В., Маслюк А.И. Риск для здоровья населения химического состава питьевой воды // Гигиена и санитария. – 2011. – №2. – С. 23-27.

48. M. Kumar. A review of permissible limits of drinking water / M. Kumar, A. Puri // Indian journal of occupational and environmental medicine. – 2012. – Vol.16. – №1. – P. 40 – 45.

49. Липовецька О.Б. Вплив довготривалого споживання некондиційної за мінеральним складом питної води на формування неінфекційної захворюваності населення та розробка профілактичних заходів / О.Б. Липовецька // Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня кандидата медичних наук. – 2016 р. – С. 1 – 2.

50. Chin-Chang Huang Parkinsonism induced by chronic manganese intoxication-an experience in taiwan / Chin-Chang Huang // Chang Gung Med Journal. – 2007. – Vol. 5, No. 30. – P. 385 – 395.

51. Архіпова, Г. І. Вплив надлишкового вмісту важких металів у питній воді на організм людини / Г. І. Архіпова, Т. О. Мудрак, Д. В. Завертана // Вісник НАУ, 2010. – № 1. – С. 232-235.

52. Translocation of inhaled ultrafine manganese oxide particles to the central nervous system / Elder A., Gelein R., Silva V. and etc. // Environ. Health Perspect. – 2006. – № 8. – P. 1172 – 1178.

53. О нейротоксичности марганца в питьевой воде из подземных источников / Т.Б. Калининкова // Георесурсы. – 2011. – №5. – С. 31-34.

54. Калининкова Т.Б., Тарасов О.Ю., Колсанова Р.Р., Гайнутдинов М.Х. Марганец в питьевой воде из подземных источников // Георесурсы. – 2012. – № 3. – С. 21 – 24.

55. Bouchard M.F., SauvH S., Barbeau B., Legrand M. et al. Intellectual impairment in school-age children exposed to manganese from drinking water // *Environ. Health Perspect.* – 2011. – Vol.119. – P. 138 – 143.
56. He P., Liu D.H., Zhang G.O. Effects of high-level-manganese sewage irrigation on children's neurobehavior // *Zhonghua Yu Fang Yi Xue Za Zhi.* – 2004. – Vol. 28. – P. 216 – 218.
57. Избыточное содержание железа в питьевых водах Еврейской автономной области и его влияние на заболеваемость населения болезнями кожи и подкожной клетчатки [Текст] / Д. Г. Бондарева // *Проблемы региональной экологии.* – 2017. – № 6. – С. 88 – 93.
58. Tolchev A.V., Kleschov D.G., Bagautdinova R.R., Pervushin V.Y. Temperature and pH effect on composition of a precipitate formed in $\text{FeSO}_4\text{-H}_2\text{O-H}^+/\text{OH}^- \text{-H}_2\text{O}_2$ system // *Materials Chemistry and Physics.* – 2002. – Vol. 74, № 3. – P. 336 – 339.
59. Morgan B, Lahav O. The effect of pH on the kinetics of spontaneous Fe(II) oxidation by O_2 in aqueous solution – basic principles and a simple heuristic description.// *Chemosphere.* – 2007. – 68. – P.2080 – 2084.
60. Семенова И. В., Хорошилов А. В. Условия осаждения железа из воды // *Энергобережение и водоподготовка.* – 2006. – № 5. – С. 7 – 10.
61. Serdar Aydin. Oxidation of manganese (II) with air in water treatment // *Fresenius Environmental Bulletin.* – 2001. – 10(4). – P. 386 – 391.
62. Золотова Е. Ф. Очистка воды от железа, марганца, фтора и сероводорода / Е. Ф. Золотова, Г. Ю. Асс. – М.: Стройиздат, 1975. – 176 с.
63. Sommerfeld Elmer O. Iron and Manganese Removal Handbook / E.O. Sommerfeld. – Denver, Colo.: American Water Works, 1999. – 158 p.
64. Кульский Л.А., Строкач П.П. Технология очистки природных вод. – К.: Высшая школа, 1981 – 328 с.
65. Korchef, A. Iron removal from aqueous solution by oxidation, precipitation and ultrafiltration [Text] / A. Korchef, I. Kerkeni, M.B. Amor, S.

Galland, F. Persin // *Desalination and Water Treatment*. – 2009. – Vol. 9, Issue 1-3. – P. 1 – 8.

66. Alicılar A. , Meriç G. , Akkurt F. , Şendil O. Air Oxidation of Ferrous Iron in Water // *Journal of International Environmental Application and Science*. – 2008. – Vol. 3, № 5. – P. 409 – 414.

67. Pham A.N., Waite, T.D. Oxygenation of Fe (II) in natural waters revisited: Kinetic modeling approaches, rate constant estimation and the importance of various reaction pathways // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2008. – Vol. 72, №15. – P. 3616 – 3630

68. Перевощикова Н. Б., Корнев В. И. К вопросу о гидролизе ионов железа в водных растворах // *Вестник Удмуртского университета. Серия Химия*. – 2006. – № 8. – С. 189 – 198.

69. González-Dávila, M., Santana-Casiano, J. M. & Millero, F. J. Competition between O₂ and H₂O₂ in the oxidation of Fe (II) in natural waters // *Journal of solution chemistry*. – 2006. – Vol. 35. – P. 95 – 111.

70. Morgan, B. The effect of pH on the kinetics of spontaneous Fe(II) oxidation by O₂ in aqueous solution – basic principles and a simple heuristic description [Text] / B. Morgan, O. Lahav // *Chemosphere*. – 2007. – Vol. 68, № 11. – P. 2080–2084.

71. Рубай, О. І. Каталітичні властивості сполук Феруму(III) в процесі диспергування [Текст] / О. І. Рубай // *Матеріали VI Всеукраїнської науково-практичної конференції молодих учених, аспірантів і студентів "Вода в харчовій промисловості"*. – 2015. – С. 49.

72. Morgan, J.J., Manganese speciation and redox kinetics in natural waters. Chemical speciation and reactivity in water chemistry and water technology, a symposium in honor of James J. Morgan. // *Preprints of extended abstracts*. – 2000. – Vol. 40. № 2. – P. 475.

73. Morgan, J.J. Chemical equilibria and kinetic properties of manganese in natural waters // *Principles and Application of Water Chemistry*. 1967. – P. 561–626.

74. Sung W., Morgan J. J. Oxidative removal of Mn (II) from solution catalysed by the γ -FeOOH (lepidocrocite) surface // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1981. – Vol. 45 (12). – P. 2377 – 2383.
75. Morgan J. J. Kinetics of reaction between O₂ and Mn (II) species in aqueous solutions // *Geochim Cosmochim Acta*. – 2005. – Vol. 69(1). – P. 35 – 48.
76. Листова Л. П. Физико-химические исследования условий образования окисных и карбонатных руд марганца. / Л. П. Листова. – М.:АН СССР, 1961. – 119 с.
77. Hem J. D. Chemical equilibria and rates of manganese oxidation / J. D. Hem // *U.S. Geol. Surv. Water Supply. Pac.* – 1963. – No. 1667A. – P. 63.
78. Гаррелс Р. М. Растворы, минералы, равновесия / Р. М. Гаррелс, Ч. Л. Крайст. – М.: МИР, 1968. – 367 с.
79. Zhang J., Lion L.W., Nalson Y.M., Shuler M.L., Ghiorse W.C. Kinetics of Mn(II) oxidation by *Leptothrix discophora* SS1. // *Geochim. Cosmochim. Acta*. – 2002. – Vol. 66. – P. 773.
80. De Schampelaire L., Rabaey R., Boon N., Verstraete W., Boecks P. Minireview: the potential of exchanged manganese redox cycling for sediment oxidation *Geomicrob. J.* // *Geochim. Cosmochim. Acta*. – 2007. – Vol. 24. – P. 547.
81. Tebo B.M., Geszvain K., Lee S. W. Chapter 13. The molecular geomicrobiology of bacterial manganese (II) oxidation // *Geomicrobiology: Molecular and Environmental Perspective*. – New York: Springer, 2010. – P. 285 – 308.
82. Crerar D.A., Cormick R.K., Barnes H.L. Geochemistry of manganese: an overview // *Geol. Geochem. Manganese*. – 1980. – Vol. 1. – P. 293–334.
83. Cerrato J. M., Knocke W. R., Hochella Jr M. F., Dietrich A. M., Jones A., Cromer T. F. Application of XPS and solution chemistry analyses to investigate soluble manganese removal by MnO X (s)-coated media // *Environ. Sci. Technol.* – 2011. – Vol. 45(23). – P.10068 – 74.

84. Knocke W.R., Occiano S.C., Hungate R. Removal of soluble manganese by oxide-coated filter media: sorption rate and removal mechanism issues // J Am Water Works Assoc. – 2011. – Vol. 991. – P. 64 – 69.
85. Поляков В. Е. Очистка артезианской воды от ионов марганца и железа с использованием модифицированного клиноптилолита / В. Е. Поляков, И. Г. Полякова, Ю. И. Тарасевич // Химия и технология воды. – 1997. – Vol. 5, No. 19. – С. 493 – 505.
86. Николадзе Г. И. Обезжелезивание природных и оборотных вод. / Г. И. Николадзе. – Москва: 1978. – 120 с.
87. Клячко В. А. Очистка природных вод / В. А. Клячко, И. Э. Апельцин. – Москва: Литература по строительству, 1971. – 571 с.
88. Тарасевич Ю. І. Деманганція і знезалізнення артезіанської води в умовах промислових водозаборів м. Мукачеве (закарпатська область) / Ю. І. Тарасевич, О. Ю. Кулішенко, Р. В. Остапенко, Т. Б. Кравченко // Доповіді НАН України. – 2014.
89. Журба М. Г. Очистка и кондиционирование природных вод водоснабжение. проектирование систем и сооружений / М. Г. Журба, Л. И. Соколов, Ж. М. Говорова. – М.: АСВ, 2004. – 496 с.
90. Mouchet C. Elimination du fer et du manganese contenus dans les eaux souterraines: problemes classiques, progres recents / C. Mouchet, J. Magnin, C. Mazounie, A. Puill. // Water Supply. – 1985. – 137 p.
91. Чарний Д. В. Досвід застосування біологічного методу очистки багатокомпонентних підземних вод // Вода і водоочисні технології. – 2012. – №. 2(8). – С. 17 – 29.
92. Хоружий П. Д. Ресурсозберігаючі технології водопостачання / П. Д. Хоружий, Т. П. Хомуецька, В. П. Хоружий. – К: 2008. – 534 с.
93. Квартенко А. Н. Роль закрепленной микрофлоры при очистке подземных вод сложного физико-химического состава // Коммунальное хозяйство городов. – 2010. – №. 93. – С. 115 – 120.

94. Квартенко А. Н. Комплексная многопроцесная очистка подземных вод сложного физико-химического состава // Проблемы водопостачання, водовідведення та гідравліки. – 2014. – Вип. 22. – С. 187 – 198.
95. Кравченко О. В. Розробка методики ідентифікації культур мікроорганізмів, які здатні окислювати сполуки заліза та марганцю у природних водах // Проблемы водопостачання, водовідведення та гідравліки. – 2014. – Вип. 24. – С. 140 – 145.
96. Кравченко О.В. Роль мікроорганізмів при видаленні із води високих концентрацій заліза на фільтрах з цеолітовим завантаженням // Вісник НУВГП. Технічні науки. – 2015. – № 1. – С. 58 – 65.
97. Dubinina G. A. Modelling and optimization of processes for removal of dissolved heavy metal compounds from drinking water by microbiological methods / G. A. Dubinina, A. Yu. Sorokina, A. E. Mysyakin et al. // Water Resources. – 2012. – № 4. – P. 398 – 404.
98. Менча М. Н. Железобактерии в системах питьевого водоснабжения из подземных источников // Водоснабжение и санитарная техника. – 2006. – №. 7. – С. 48 – 65.
99. Hu F.P., He W., Tang C.C. Purification efficiency study of biological treatment of iron and manganese for groundwater // Adv. Mater. Res. – 2012. – № 599. – P. 383 – 386.
100. Geszvain K. The molecular biogeochemistry of manganese(II) oxidation / K. Geszvain, C. Butterfield, R. E. Davis // Biochemical Society Transactions. – 2012. – Vol. 40, No. 6. – P. 1244 – 1248.
101. Sinha A. Manganese: its speciation, pollution and microbial mitigation / A. Sinha, S. K. Khare // International Journal of Applied Sciences and Biotechnology. – 2013. – Vol. 1, No. 4. – P. 162 – 170.
102. Чернова Н. М. Очищення природних вод від сполук марганцю із застосуванням сорбента-каталізатора / Н. М. Чернова. – К.:Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України, 2014. – 181 с.

103. Чигаев И. Г. Обезжелезивание природных подземных вод алтайского края с применением мембранных методов / И. Г. Чигаев. – Барнаул: Алтайский Государственный Технический Университет им. И.И. Ползунова, 2015. – 127 с.

104. Мамченко А. В. Марганец в питьевой воде и методы его удаления / А. В. Мамченко, Н. Н. Кий, И. В. Якупова // Вода і водоочисні технології. – 2009. – №. 6–7. – С. 13 – 23.

105. Тарасевич, Ю. И. Упрощенная модель обезжелезивания и деманганации воды на клиноптилолитовой загрузке фильтров [Текст] / Ю. И. Тарасевич, А. Е. Кулишенко, В. Е. Поляков, Р. В. Остапенко, В. Т. Остапенко, Т.Б. Кравченко // Химия и технология воды. – 2013. – Т. 32, № 5. – С. 98–109.

106. Селюков А. В., Чекмарева С. В., Маслий В. Д., Скурлатов Ю. И. Обезжелезивания подземных вод с использованием перекиси водорода // Водоснабжение и санитарная техника. – 2007. – №2. – С. 41 – 44.

107. Чарний Д. В. Дослідження ефективності застосування різних окислювачів у процесі знезалізнення підземних вод з підвищеним вмістом кремнієвих сполук // Вісник НУВГП: Технічні науки. – 2012. – № 2 (58). – С. 42 – 48.

108. Shalini Chaturvedi, Pragnesh N. Dave. Removal of iron for safe drinking water // Desalination. – 2012. – Vol. 303. – P. 1–11.

109. Zhao F, Li X, Yang Y. Study on the effect of manganese (II) removal with oxidation and coagulation aid of potassium manganite // 3-rd Intern Conf Bioinformatics Biomedical Eng Beijing. – 2009. – № 9. – P. 11 – 13.

110. Jongdee S., Kumsaen T., Wantala K. Manganese Removal from Aqueous Solution by Ozonation Process Designed by Box-Behken Design (BBD) // Applied Environmental Research. – 2017. – № 39(1). – P. 1 – 10.

111. Kouzbou S., El Azher N., Gourich B., Gros F., Vial C., Stiriba, Y. (2017). Removal of manganese (II) from drinking water by aeration process using an airlift reactor // Journal of Water Process Engineering. – 2017. – Vol.16. – P. 233 – 239.

112. Орлов В. О. Знезалізнення підземних вод спрощеною аерацією та фільтруванням: монографія. / Рівне: Національний університет водного господарства та природокористування, 2008. – 158 с.

113. Аверина Ю. М., Меньшиков В. В., Курбатов А. Ю. Изучение технологии окисления растворенного в природных водах железа, методом принудительной аэрации с применением керамических мембран // Сборник научных работ «Современные концепции научных исследований» Евразийский Союз Ученых (ЕСУ) ежемесячный научный журнал. – 2015. – часть 6 (15). – С. 6 – 10.

114. Ghosh, D. Removal of Fe(II) from tap water by electrocoagulation technique / D. Ghosh, H. Solanki, M.K. Purkait // Journal of Hazardous Materials. – 2008. – Vol. 155, Issue 1-2. – P. 135–143.

115. Ganesan, P., Lakshmi, J., Sozhan, G., & Vasudevan, S. Removal of manganese from water by electrocoagulation: adsorption, kinetics and thermodynamic studies // Can. J. Chem. Eng. – 2013. – Vol. 91(3). – P. 448 – 458.

116. Скіра В.В. Кондиціювання води окисленням двовалентного заліза в електролізерах / В. В. Скіра, І. Л. Тимофєєв, А. Д. Молчанов, І. А. Карпінська // Хімія, технологія речовин та їх застосування. – № 497. – 2004. – С. 125–127.

117. Юрков Є.В. Знезалізнення води електрокоагуляцією / Є.В. Юрков, О.О. Садчиков // Проблеми водопостачання, водовідведення та гідравліки. – №12. – 2009. – С. 20–24.

118. Гомеля М. Д. Вплив аерації та електролізу на зниження вмісту заліза / М. Д. Гомеля, І. М. Трус, В. М. Грабітченко // Екологічна безпека. – 2014. – Вип. 1. – С. 78 – 82.

119. Тугай А. М. Експериментальне дослідження знезалізнення підземних вод на двошарових фільтрах / А. М. Тугай, О. О. Садчиков // Науковий вісник будівництва.. – Х.: ХНУБА, 2013. – Вип. 72. – С. 363-369

120. Садчиков О.О. Моделювання і розрахунки втрат напору у двошаровому фільтрі при знезалізненні води // Екологічна безпека та

природокористування: Збірник наукових праць. – Вип. 13. – К.: КНУБА, 2013. – С.18 – 23.

121. Мартинов С. Ю., Меддур М. М, Мамчур К. С. Знезалізнення води на напірних пінополістирольних фільтрах // Вода. Екологія. Суспільство. – 2014. – С.40 – 42.

122. Jutta K. Plispanen, Jarmo T. Sallanko: Mn(II) removal from groundwater with manganese oxide coated filter media // Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering. – 2010. – Vol. 45(13). – P. 1732 – 1740.

123. Vries D., Bertelkamp C., Kegel F. Schoonenberg, Hofst B., Dusseldorp J., Bruins J. H., de Vet W., van den Akker B. Iron and manganese removal: Recent advances in modelling treatment efficiency by rapid sand filtration // Water Research. – 2017. Vol. 109. – P. 35 – 45.

124. Cong Lyu, Xuejiao Yang, Shengyu Zhang, Qihui Zhang and Xiaosi Su, Preparation and performance of manganese-oxide-coated zeolite for the removal of manganese-contamination in groundwater // Environmental Technology. – 2017. – Vol. 40(7). – P.878 – 887.

125. Шубаков А. А., Михайлова Е. А., Оводов Ю. С. Использование микроорганизмов для извлечения марганца из водных сред // Известия Коми научного центра УрО РАН. – 2014. – №1(17). – С.16-18.

126. McClellan J. Biological iron and manganese treatment: 5 years of operating experience in Cavendish // VT. J. N. Engl. Water Works Assoc. – 2015. – 245 p.

127. Burger M, Krentz C, Mercer S, Gagnon G. Manganese removal and occurrence of manganese oxidizing bacteria in full-scale biofilters // Journal of Water Supply: Research Technology-Aqua. – 2008. – Vol. 57(5). – P. 351– 359.

128. Кравченко О. В. Оцінка ролі біологічних процесів у традиційних методах знезалізнення та деманганізації води / О.В. Кравченко, О.С. Панченко, О.В. Кравченко // Вісник Національного університету «Львівська

політехніка». Серія: Хімія, технологія речовин та їх застосування – 2016. – № 841. – С. 20 – 25.

129. Кравченко А. В. Оценка физико-химических и биологических процессов при обезжелезивании и деманганации воды на фильтрах с цеолитовой загрузкой / А. В. Кравченко, Е.С. Панченко // Збірник доповідей 15 Міжнародного конгресу «ЕТЕВК-2017», м. Чорноморськ, 12-16 черв. 2017. – С. 76 – 81.

130. Боженко А. М. Выбор смеси ионитов для эффективного умягчения и обезжелезивания воды / А. М. Боженко, И. Н. Гомеля, Ю. А. Омельчук // Збірник наукових праць СХУАЕ та П – 2007. – вип.4(24). – С. 144 – 149.

131. Vaaramaa, K., Lehto J. Removal of metals and anions from drinking water by ion exchange // Desalination. – 2003. – Vol. 2. – P. 157 – 170.

132. Taffarel S. R., Rubio J. On the removal of Mn²⁺ ions by adsorption onto natural and activated Chilean zeolites // Miner Eng. – 2009. – Vol. 22(4). – P. 336 – 343.

133. Кондратюк Е.В. Новая сорбционная технология очистки воды на основе использования модифицированных базальтовых микроволокнистых материалов / Е.В. Кондратюк, Л.Ф. Комарова, В.О. Буравлев // журнал «Вода Magazine». – 2008. – №8 (12). – С. 36 – 38.

134. Шевчук Е. А. Фильтрующие среды для комплексной очистки воды / Е. А. Шевчук, З. В. Малецкий, Е. Н. Шенкарук, Т. Р. Бойко, Г. Ф. Олефиренко // Вода і водоочисні технології. – 2009. – № 6-7. – С. 24 – 28.

135. Староверов, С. В. Сорбенты для обезжелезивания артезианских вод [Электронный ресурс] / С. В. Староверов, Р. И. Юдин. – Scientific World. – 2013. Режим доступа: <http://www.sworld.com.ua/index.php/ru/arts-architecture-and-construction-413/heat-vent-water-supply-and-sewerage-413/19723-413-1033>

136. A. Jusoh, W.H. Cheng, A. Nora'aini, M.J. Megat Mohd Noor, Study on removal of iron and manganese in groundwater by granular activated carbon // Desalination. – 2005. – Vol. 182. – P.347 – 353.

137. Emmanuel K. A., Rao A. V. Comparative study on adsorption of Mn(II) from aqueous solutions on various activated carbons // *EJ. Chem.* – 2009. – Vol. 6, № 3. – P. 693 – 704.
138. Biela R., Kucera T. Efficacy of sorption materials for nickel, iron and manganese removal from water // *Procedia Eng.* – 2016. – № 162. – P. 56 –63.
139. Гончарук В. В. Наночистота в питьевом водоснабжении / В. В. Гончарук, А. А. Кавицкая, М. Д. Скильская // *Химия и технология воды.* – 2011. – Т. 33, №1. – С. 63-94
140. Ellis D., Bouchard C., Lantagne G. Removal of iron and manganese from groundwater by oxidation and microfiltration // *Desalination.* – 2000. – Vol. 130. – P. 255 – 264.
141. Kasim N., Mohammad A. W., Sheikh Abdullah S. R. Iron and manganese removal by nanofiltration and ultrafiltration membranes: Influence of pH adjustment // *Malaysian Journal of Analytical Science.* – 2017. – Vol. 21. – P.149 – 158.
142. Аверина Ю.М., Сальникова О.Ю., Труберг А.А., Терпугов Г.В., Кабанов О.В., Кацерева О.В, Комляшов Р.Б. Обезжелезивание природных вод с применением наномембран // *Успехи в химии и хим. технологии* – 2009. - Том. XXIII, №2 (95). – С. 14 – 17.
143. Al-Rashdi B. A. M., Johnson D. J., Hilal N. Removal of heavy metal ions by nanofiltration // *Desalination.* – 2013. – № 315. – P. 2 – 17.
144. Чигаев И. Г. Обезжелезивание подземных вод с помощью мембранных методов / И. Г. Чигаев Л. Ф. Комарова // *Ползуновский вестник.* – 2014. – № 3. – С. 240 – 242
145. *Water Treatment: Grade 1.* – Denver, American Water Works Association, 2016. – 424 p.
146. Рябчиков Б. Е. Современные методы подготовки воды для промышленного и бытового использования / Б. Е. Рябчиков. – Москва: ДеЛи-Принт, 2004. – 328 с.

147. Драгинский В. Л. Озонирование в процессах очистки воды / В. Л. Драгинский, Л. П. Алексеева, В. Г. Самойлович. – Москва: ДеЛи принт, 2007. – 395 с.
148. Дзюбо В.В., Алферова Л.И. Особенности технологии озонирования Mn-содержащих подземных вод // Водоочистка. – 2013. – № 12. – С. 59 – 65.
149. Гордеев М.Б., Колодяжный В.А. Обезжелезивание природных вод озонированием в присутствии пероксида водорода // Водоснабжение и санитарная техника. – 2010. – № 6. – С. 22 – 25.
150. Knocke W. R., Van Benschoten J. E., Kearney M. J., Soborski A., Reckhow D. A. Kinetics of manganese and iron oxidation by potassium permanganate and chlorine dioxide // J. Am. Water Works Assoc. – 1991. – Vol. 83(6). – P. 80 – 87.
151. Gregory D., Carlson K. Effect of soluble Mn concentration on oxidation kinetics // J. Am. Water Works Assoc. – 2003. – Vol. 95(1). – P. 98 – 108.
152. Sharma S. K., Sanghi R. Advances in water treatment and pollution prevention. – Dordrecht, New York: Springer, 2012. – 457 p.
153. Degremont G. Water treatment handbook. 6-th.edition. – Springer-Verlag, 1991. – 1596 p.
154. Tarcutta treatment plant iron and manganese removal // 3-th. Annual Old Water Industry Operations Workshop, Caloundra, 2009. – P. 52 – 58.
155. Krupinska I. Effect of the type of aluminium coagulant on effectiveness at removing pollutants from groundwater in the process of coagulation // Proceedings of the International Conference on Environmental Engineering. Vilnius, 2014. – тт Том 9. – P.1 – 8.
156. Albrektienė R., Rimeika M., Lubytė E. The removal of iron-organic complexes from drinking water using coagulation process // The 8-th International Conference Environmental Engineering. Vilnius, 2011. – P. 509 – 512.
157. Barloková D., Ilavský J. Removal of Iron and Manganese from Water Using Filtration by Natural Materials // Natural Materials. – 2010. – T. 19, № 6. – С. 1117 – 1122.

158. Khashij Ma. Removal of Fe^{2+} from aqueous solution using manganese oxide coated zeolite and iron oxide coated zeolite / Ma. Khashij, S. Mousavi, M. Mehralian, M. Massoudinejad // International Journal of Engineering-Transactions B: Applications. – 2016. – № 29 (11). – P. 1587 – 1597.

159. Taffarel S. R. and Rubio J. On the removal of Mn^{2+} ions by adsorption onto natural and activated Chilean zeolites // Minerals Engineering. – 2009. – Vol. 22. № 4. – P. 336 – 343.

160. Chechevichkin A. V., Vatin N. I., Samonin V. V., Grekov M. A. Purification of hot water by zeolite modified with manganese dioxide // Magazine of Civil Engineering. – 2018. – Vol. 77. Issue 1. – P. 201 – 213.

161. Štembal T., Markić M., Ribičić N. and etc. Removal of ammonia, iron and manganese from groundwaters of northern Croatia—pilot plant studies // Process Biochemistry. – 2005. – № 40. – P. 327 – 335.

162. Aziz H.A. Removal of manganese from water using crushed dolomite filtration technique / H.A. Aziz, P.G. Smith // Wat. Res. – 1996. – Vol.30. № 2. – P. 489 – 492.

163. Physico-chemical removal of iron from semi-aerobic landfill leachate by limestone filter / Aziz H.A., Yusoff M.S., Adlan M.N. and etc. // Waste Management. – 2004. – Vol. 24. – P. 353 – 358.

164. Калюкова Е.Н. Деманганация водных растворов природным сорбентом / Е.Н. Калюкова, Н.Н. Иванская // Вестник Башкирского университета. – 2009. – Том 14, № 4. – С. 1340 – 1342.

165. Manganese removal from mine waters – investigating the occurrence and importance of manganese carbonates / Bamforth S.M., Manning D.A.C., Singleton I., etc. // Applied Geochemistry. – 2006. – Vol. 21. – P. 1274 – 1287.

166. Kalenik M. Badanie ilości i prędkości sedymentacji osadów w wodach popucznych z filtrów pospiesznych / M. Kalenik, D. Morawski // Nauka Przyroda Technologie. – 2011. – Vol. 5, № 5. – P. 1 – 11.

167. Vedder H. Layout and Operation of granular fixed bed reactors / H. Vedder, U. Fischer // Rüde, Freund Wolkersdorfer, IMWA. – 2011. – P.497 – 500.

168. Fischer U. Katalytische Entmanganung für die Getränkeherstellung / Fischer U., Dr. Höfer C., Vedder H. // Getränkeindustrie. – 2011. – 1. – P. 772 – 773.

169. Michel M.M. Charakterystyka chalcedonitu ze złoża Teofilów pod kątem możliwości wykorzystania w technologii uzdatniania wody i oczyszczania ścieków / Michel M.M. // Gospodarka Surowcami Mineralnymi. – 2011. – Vol. 27, № 1. – P. 49 – 67.

170. Michel M.M. A study of application of chalcedonite as a manganese dioxide carrier // Land Reclamation. – 2012. – № 44 (1). – P. 63 – 73.

171. Michel M.M. Modelling equilibrium data for manganese (II) sorption onto manganese dioxide modified chalcedonite using the non-linear regression method / M.M. Michel, L. Kiedrynska // Land Reclamation. – 2011. – № 43 (2). – P. 155 – 163.

172. Коммунар Г.М. Эффективность внутрипластовой очистки подземных вод от железа // Водоснабжение и сантехника. – 1996. – №4. – С.14 – 15.

173. Болдырев К.А. Внутрипластовая очистка подземных вод от железа и марганца с химической точки зрения / К.А. Болдырев // Водоочистка и водоотведение. – 2011. – 4. – С. 16 – 21.

174. Hurynovich A. Skuteczność usuwania żelaza z wody w warstwach wodonośnych / A. Hurynovich, P. Wawrzeniuk // Inżynieria Ekologiczna. – 2011. – № 26. – P. 230 – 236.

175. Красильников Н.П., Кузнецов В.А. Очистка природных вод от железа электрохимическим методом // Образование и наука для устойчивого развития. – 2011. – Ч.1. – С. 46-52.

176. Vasudevan S., Jayaraj J., Lakshmi J., Sozhan G. Removal of iron from drinking water by electrocoagulation: adsorption and kinetics studies // Korean Journal of Chemical Engineering. – 2009. – № 26. – P. 1058 – 1064.

177. Shahreza S. O., Mokhtarian, N., Behnam S. Optimization of Mn removal from aqueous solutions through electrocoagulation // Environmental technology. 2018. – P. 1– 11 .

178. Novel water treatment and separation methods: simulation of chemical processes. / Bhanvase B. A., Ugwekar R. P., Mankar R. B. – Apple Academic Press, 2018. – 336 p.

179. Environmental microbiology. / Pepper I. L., Gerba C. P., Gentry T. J. – Third edition. – Amsterdam: Elsevier, 2015. – 705 p.

180. Sogaard E.G. Conditions for biological precipitation of iron by *Gallionella ferruginea* in a slightly polluted ground water / Sogaard E.G., Aruna R., Abraham-Peskir J., Koch C.B. // Applied Geochemistry. – 2001. – 16. – P. 1129 – 1137.

181. Robbins E. I. Microdynamics and seasonal changes in manganese oxide epiprecipitation in Pinal Creek, Arizona / E.I. Robbins, T.L. Corley // Hydrobiologia. – 2005. – 534. – P. 165 – 180.

182. Characterization of the manganese oxide produced by *Pseudomonas putida* strain MnB1 / Villalobos M., Toner B., Bargar J., Sposito G. // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2003. – 67, N 14. – P. 2649 – 2662.

183. Removal of iron and manganese using biological roughing up flow filtration technology / Pacini V.A., Ingallinella A.M., Sanguinetti G. // Water Research. – 2005. – 39. – P. 4463 – 4475.

184. Шаяхметова Г. С. Роль железобактерий при очистке воды от марганца Патраковского водозабора Краснокамского района РБ // Башкирский хим. журнал. – 2007. – С. 126 – 130.

185. Kravchenko O. V. Development of methods for identification of microbial cultures that are able to oxidize iron and manganese compounds in natural waters. // Problemy Vodopostachannya, Vodovidvedennya ta Hidravliky. – 2014. – Т. 1. – С. 140-145.

186. Qin S., Ma F., Huang P., Yang J. Fe (II) and Mn (II) removal from drilled well water: a case study from a biological treatment unit in Harbin // Drinking Water Desalination. – 2009. – Т. 2, № 6. – С. 183 – 193.

187. de Vet W.W.J.M. Water quality and treatment of river bank filtrate / W.W.J.M. de Vet, C.C.A. van Genuchten, M.C.M. van Loosdrecht, J.C. van Dijk // Drink. Water Eng. Sci. Discuss. – 2009. – № 2. – P. 127 – 159.

188. J.H. Bruins. Manganese Removal from Groundwater. Role of Biological and Physico-Chemical Autocatalytic Processes // Engineering Technology. – 2016. – 162 p.

189. Bonilla-Petriciolet A., Mendoza-Castillo D.I., Reynel-Ávila H.E. (Eds.) Adsorption Processes for Water Treatment and Purification // Springer, 2017. – 266 p.

190. Ярошевская Н. В. Сопоставительная оценка загрузок водоочистительных фильтров / Н. В. Ярошевская, В.Р. Муравьев // Химия и технология воды. – 2002. – Т.24. – №1. – С. 71 – 78.

191. Çeçen F., Aktaş Ö. Activated carbon for water and wastewater treatment: Integration of adsorption and biological treatment // WILEY-VCH, 2011. – 388p.

192. Tran T. N., Kim D.-G., Ko S. O. Adsorption Mechanisms of Manganese Ions onto Acid-treated Activated Carbon // KSCE Journal of Civil Engineering. – 2018. – P. 1334 – 1336.

193. Emmanuel K. A., Rao A. V. Comparative Study on Adsorption of Mn(II) from Aqueous Solutions on Various Activated Carbons // E-Journal of Chemistry. – 2009. – № 6(3). – P. 693 – 704.

194. Dalai C., Jha R., Desai V. R. Rice Husk and Sugarcane Baggase Based Activated Carbon for Iron and Manganese Removal // Aquatic Procedia. – 2015. – № 4. – P. 1126 – 1133.

195. Beenakumari K.S. Removal of iron from water using modified coconut shell charcoal as adsorbent // Curr. World Environ. – 2009. – №4(2) – P.321 – 326.

196. Balaji R. Removal of Iron from drinking / ground water by using agricultural Waste as Natural adsorbents / R. Balaji, S. Sasikala, G. Muthuraman // International Journal of Engineering and Innovative Technology. – 2014. – Vol. 3, Issue 12. – P. 43 – 46.

197. Яворський В. Т. Перспективні напрямки очищення свердловинних вод від сполук феруму / В. Т. Яворський, Л. В. Сав-чук, О. І. Рубай // Вісник Національного університету Львівська політехніка – 2011. – № 700. – С.50 – 54.

198. Popov N., Popova T., Rubio J., Taffarel S. R. Use of natural and modified zeolites from Bulgarian and Chilian deposits to improve adsorption of heavy metals from aqueous solutions // *Geochimistry, Mineralogy and Petrology*. – 2012. – № 49(2). – P. 83 – 93.

199. Seliem M. K., Komarneni S. Equilibrium and kinetic studies for adsorption of iron from aqueous solution by synthetic Na-A zeolites: Statistical modeling and optimization // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2016. – Vol. 228. – P. 266 – 274.

200. Masoudinejad M., Khashij M. Absorption isotherm study of Mn^{2+} on MnO_2 and feo-coated zeolite from aqueous solution // *International Journal of Advanced Science and Technology*. – 2014. – Vol. 72. – P. 63 – 72.

201. Khashij M., Mousavi S., Mehralianc M., Massoudinejad M. Removal of Fe^{2+} from aqueous solution using manganese oxide coated zeolite and iron oxide coated zeolite // *International Journal of Engineering-Transactions*. – 2016. – Vol. 29, № 11. – P. 1587 – 1595.

202. Groundwater Chemistry and Treatment: Application to Danish Waterworks [Електронний ресурс] / E. G. Sogaard, H. T. Madsen // *Water Treatment, InTech–2013*. Режим доступа: URL:

<http://www.intechopen.com/books/water-treatment/groundwater-chemistry-and-treatment-application-to-danish-waterworks>.

203. Пат. 2162010 Россия, МПК В01J20/26, В01J20/20. АДсорбционный материал (5 вариантов) / Шмидт Д. Л., Пименов А.В., Либерман А.И.; Общество с ограниченной ответственностью "Аквафор". – № 99119387/12 ; Заявл. 01.09.91; Опубл. 20.01.01.

204. Пат. 88603 Україна, МПК В01J20/00, В01J39/00, В01J41/00. ФІЛЬТРУЮЧЕ ЗАВАНТАЖЕННЯ ДЛЯ КОМПЛЕКСНОГО ОЧИЩЕННЯ ВОДИ /Мітченко Т.Є, Мітченко А.О., Макарова Н.В.. – № а200506507 ; Заявл. 01.07.05; Опубл. 10.11.09.

205. Пат. 2305001 Россия, МПК В01D39/16, В01J47/02, В01J39/18, В01J41/12, С02F1/42 . ФИЛЬТРУЮЩАЯ ЗАГРУЗКА ДЛЯ КОМПЛЕКСНОЙ ОЧИСТКИ ВОДЫ / Митченко Т. Е., Митченко А. А., Макарова Н. В.,Стендер П. В.– № 2005121732/15; Заявл. 11.07.05; Опубл. 27.08.07.

206. Kononova O.N. Ion exchange recovery of chromium (VI) and manganese(II) from aqueous solutions / O.N. Kononova [et al.] // Arabian Journal of Chemistry. – 2015. – Vol. 10. – P. 1–8.

207. Жаркова В.В., Бобкова Л.А. Концентрирование ионов марганца (II) и железа (III) из водных растворов катионитами марки Токем и КБ-2Э// Фундаментальные исследования. – 2017. – № 8-2. – С. 259-263;

208. Л. Г. Смирнова, А. К. Смирнов. К вопросу о термодинамике сорбции ионов железа ионитами // Вестник технологического университета. – 2017. – Т.20, №10. – С. 11 – 14.

209. Мосолков А.Ю., Мартемьянова И.В., Воронова О.А. Получение комбинированных сорбционных загрузок и исследование их свойств // Сборник трудов II Всероссийской научно-практической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов Современное состояние и проблемы естественных наук. – Томск, 2015. – С. 166 – 170.

210. Le N. L., Nunes S. P. Materials and membrane technologies for water and energy sustainability // Sustain. Mater. Technol. – 2016. – № 7.- P. 1 – 28.

211. Peng L. Remediation of metal contamination by electrokinetics coupled with electrospun polyacrylonitrile nanofiber membrane / L. Peng, X. Chen, Y. Zhang, Y. Du, M. Huang, J. Wang // Process Saf. Environ. Prot. – 2015. – № 98. – P. 1 – 10.

212. Choo K. Iron and manganese removal and membrane fouling during UF in conjunction with prechlorination for drinking water treatment / Choo K., Lee H., Choi S.-J. // *J. Memb. Science.* – 2005. – 267. – P. 18 – 26.
213. Lin J.L. Fouling mitigation of a dead-end microfiltration by mixing-enhanced preoxidation for Fe and Mn removal from groundwater / J.L. Lin, C. Huang, P.J. Ruhsing, Y.S. Wang // *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* – 2013. – № 419. – P. 87 – 93.
214. K. Jasiewicz, R. Pietrzak. The influence of pore generating agent on the efficiency of copper and iron ions removal from liquid phase by polyethersulfone membranes // *Chemical Engineering Journal.* – 2013. – Vol. 228. – P. 449 – 454.
215. Kasim N., Mohammad A.W., Sheikh Abdullah S.R. Performance of membrane filtration in the removal of iron and manganese from Malaysia's groundwater // *Membr. Water Treat.* – 2016. – № 7(4). – P. 277 – 296.
216. Han S.-C. Modeling manganese removal in chelating polymer-assisted membrane separation systems for water treatment / Han S.-C., Choo K.-H., Choi S.-J., Benjamin M.M. // *Journal Membr. Sci.* – 2007. – 290. – P. 55 – 61.
217. Лурье Ю. Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод / Ю. Ю. Лурье. – М.: Химия, 1984. – 448 с.
218. Холохонова Л.И., Короткая Е.В. Кинетика химических реакций: Учебное пособие./Кемеровский технологический институт пищевой промышленности. – Кемерово, 2004. – 80 с.
219. Методы измерения массовой концентрации общего железа / ГОСТ 4011-72 Г. – Государственный комитет стандартов, 1987.
220. Методы определения содержания марганца / ГОСТ 4974-72: Государственный комитет стандартов, 1972.
221. Stumm W., Lee G. G. Oxygenation of ferrous iron // *Industrial Engineering Chemistry Research.* – 1961. – Vol. 53(2). – P. 143 – 146.
222. Lawson, R.T. Aqueous oxidation of pyrite by molecular oxygen. *Journal of Chemical Reviews.* – 1982. – № 82. – P. 461 – 499.

223. Tufekci N., Sarikaya H. Z. Catalytic effect of high Fe(III) concentration on Fe(II) oxidation // *Water Sci. Technol.* – 1996. – Vol.34 (7–8). – P. 389 – 396.

224. Сериков Л.В., Шиян Л.Н., Тропина Е.А., Хряпов П.А., Савельев Г.Г., Метревели Г., Делай М. Коллоидно-химические свойства соединений железа в природных водах // *Известия ТПУ.* – 2010. – Т. 316, № 3. – С. 28 – 33.

225. Шиян Л.Н., Мачехина К.И., Кончакова Н.В. Механизм образования коллоидных соединений железа в процессе водоподготовки. // *Современные проблемы науки и образования.* – 2013. – № 4. – С. 358.

226. Krupińska I. The impact of the oxidising agent type and coagulant type on the effectiveness of coagulation in the removal of pollutants from underground water with an increased content of organic substances // *Journal of Environmental Engineering and Landscape Management.* – 2016. – Vol. 24. – P. 70 – 78.

227. Чернов М. П. Изучение процессов осаждения и окисления соединений железа (II) в карбонат-бикарбонатных растворах / М. П. Чернов, И. С. Мартыненко, М. А. Чайка, А. В. Таупьева // *Ползуновский вестник.* – 2009 – № 3. – С. 94 – 97.

228. Santana-Casiano J. M. The Oxidation of Fe(II) in NaCl–HCO₃ and Seawater Solutions in the Presence of Phthalate and Salicylate Ions: A Kinetic Model / J. M. Santana-Casiano, M. González-Dávila, F. J. Millero // *Marine Chemistry.* – 2004. – № 85. – P. 27 – 40.

229. Millero F. J. The effect of ionic interactions on the oxidation of metals in natural waters // *Geochim Cosmochim Acta.* – 1985. – № 49. – P. 547 – 553.

230. Гомеля И. Н. Оценка эффективности ионитов КУ-2-8 и Aqualine К – 100 FC при умягчении воды в присутствии ионов железа / И. Н. Гомеля, Ю. А. Омельчук, В. М. Радовенчик // *Экотехнологии и ресурсосбережение.* – 2008. – №3. – С. 62 – 65.

231. Боженко А. М. Выбор смеси ионитов для эффективного умягчения и обезжелезивания воды / А. М. Боженко, И. Н. Гомеля, Ю. А. Омельчук // *Збірник наукових праць СНУЧЕ та П* – 2007. – вип.4(24). – С. 144 – 149.

232. Голтвяницкая Е. В. Оценка эффективности использования слабокислотного катионита Dowex MAC-3 в катионном умягчении воды / Е.В.Голтвяницкая, Т.А.Шаблей, Н.Д.Гомеля, С.С.Ставская // Вісник НТУУ «КПІ» «Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження». – 2011. – №2(8). – С.87 – 92.

233. Рисухін В. В. Вплив концентрації розчинів сірчаної кислоти, форми катіоніту DOWEX-MAC-3 на ефективність його регенерації / В. В. Рисухін, О. В. Глушко, І. М. Макаренко //Вісник Національного технічного університету «ХПІ». – 2012 – № 34. – С. 137 – 145.

234. Андрияш С. В. Регенерация катионита КУ-2-8 при создании малоотходной технологии умягчения и обессоливания воды / С. В. Андрияш, И.Н. Гомеля, Т.А. Шаблей // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2007. – № 2. – С. 34 – 39.

235. Barloková D. Removal of Iron and Manganese from Water Using Filtration by Natural Materials / D. Barloková, J. Plavský // Polish J. of Environ. Stud. – 2010. – Vol. 19, No. 6. – P. 1117 – 1122.

236. Калашников Е. Г. Исследование различных методов дезодорации воды при водоподготовке / Е.Г. Калашникова, И.Ю. Арутюнова, А.Д. Смирнов // Водоснабжение и санитарная техника. – 2007. – №1. – С. 17-24.

237. Сорбенты для обезжелезивания артезианских вод [Электронный ресурс] / С.В. Староверов, Р.И. Юдин // Scientific World. – 2013. Режим доступа: URL: <http://www.sworld.com.ua/index.php/ru/arts-architecture-and-construction-413/heat-vent-water-supply-and-sewerage-413/19723-413-1033>.

238. Иванец А. И. Окисление двухвалентного железа в воде на марганцево- и меднооксидных катализаторах / А.И. Иванец, Т.Ф. Кузнецова, Е.А. Воронеж // Свиридовские чтения: Минск. – 2012. – вып. 8. – С. 30 – 36.

239. Тарасевич Ю. І. Деманганация і знезалізнення артезіанської води в умовах промислових водозаборів м. Мукачеве (Закарпатська область) / Ю. І. Тарасевич, О. Ю. Кулішенко, Р. В. Остапенко, Т. Б. Кравченко // Доповіді Національної академії наук України. – 2014. – № 10. – С. 136-143.

240. Сухарев Ю. И. Использование глауконита Уральского месторождения в процессах очистки воды от железа (II, III) / Ю. И. Сухарев, Е. А. Кувыкина // Известия Челябинского научного центра. – 2002. – Вып.1. – С.62 – 66.

241. Чеченин Н. Г. Магнитные наноструктуры и их применение – М.: Грант Виктория ТК, 2006. – 166 с.

242. Ambashta R.D. Water purification using magnetic assistance: A review. / R.D. Ambashta, M. Sillanpaa // J. Hazard. Mat., 2010.– Vol. 180. – P.38 – 49.

243. Кубингер У., Сидорин Ю. Ю., Лейнвебер В. Нанокластеры в водоочистке (Российско-Австрийские инновации) // Радиоэлектроника. Наносистемы. Информационные технологии. – 2012. - Т. 4, № 2. – С. 33–37.

244. Somorjai G.A., Tao F., Park J.Y. The nanoscience revolution: Merging of colloid science, catalysis and nanoelectronics// Top. Catal. – 2008. – № 47. – P. 1 – 14.

245. Гусев, А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. – М.:ФИЗМАТЛИТ, 2007. – 416 с.

246. Анисимова Н.Ю., Сенатов Ф.С., Миляева С.И., Киселевский М.В., Исследование сорбционных свойств ферритмагнитных наночастиц // Фундаментальные исследования. – 2011. – № 11. – С. 263 – 265.

247. Губин С.П., Кокшаров Ю.А., Хомутов Г.Б., Юрков Г.Ю. Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства // Успехи химии.– 2005.– Т. 74, № 4. – С. 539 – 574.

248. El Ghandoor H., Zidan H. M., Khalil M. M. H. et al. Synthesis and Some Physical Properties of Magnetite (Fe_3O_4) Nanoparticles // Int. J. Electrochem. Sci. – 2012. – Vol. 7. – P. 5734 – 5745.

249. Ларин Г.Г., Викторова А.В., Мурадова А.Г., Юртов Е.В. Получение наночастиц Fe_3O_4 методом старения осадка $Fe(OH)_2$ // Успехи в химии и химической технологии. – 2013. – Т. 27, №6. – С.104 – 107.

250. Егунова О.Р., Герман С.В., Врабие Я.А., Штыков С.Н. Синтез монодисперсного магнетита: влияние температуры, концентрации гидроксида натрия и лимонной кислоты на размер наночастиц // Изв.

Саратовск. ун-та. Новая серия. Серия Химия. Биология. Экология. – 2015. – Т.15. № 4. – С. 10 – 15.

251. Геніш О. В. Перспективні методи очистки від сполук заліза для котеджних будинків // Студентський вісник національного університету водного господарства та природокористування. – 2015. – Вип.1(3). – С.7–11.

252. Буллах М. А., Буравлев В. О., Сенькив Я. Б. Получение нового каталитически активного сорбента для очистки воды от соединений железа и марганца // Материалы 8-й Всероссийской научно-техн. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых. «Наука и молодежь», 2011. – С. 36-38.

253. Спосіб одержання завантаження для очищення води від сполук марганцю: пат. 93087 Україна: МПК В01J 20/02, С02F 1/64. № а 2013 12946; заявл. 07.11.2013; опубл. 25.09.2014, Бюл. № 14

Додаток А

Результати математичної обробки експериментальних даних

Таблиця А.1 – Результати математичної обробки даних методом варіаційної статистики

Номер табл. (рис.)	Величина, що досліджується	Одиниці вимірювання	ΔX	$E_x, \%$
1	2	3	4	5
Рис. 3.1	[Fe ²⁺]	мг/дм ³	0,110	1,366
	[Fe ²⁺]	мг/дм ³	0,020	3,070
	[Fe ²⁺]	мг/дм ³	0,050	1,176
	[Fe ²⁺]	мг/дм ³	0,012	1,235
	[Fe ²⁺]	мг/дм ³	0,245	1,899
Рис. 3.2	[Fe ²⁺]	мг/дм ³	0,136	1,713
	[Fe ²⁺]	мг/дм ³	0,229	1,645
	[Fe ²⁺]	мг/дм ³	0,176	1,301
	[Fe ²⁺]	мг/дм ³	0,223	1,314
	[Fe ²⁺]	мг/дм ³	0,299	1,069
Рис. 3.11	[Fe ²⁺]	мг/дм ³	0,037	2,260
	[Fe ²⁺]	мг/дм ³	0,028	1,107
	[Fe ²⁺]	мг/дм ³	0,025	0,869
	[Fe ²⁺]	мг/дм ³	0,008	1,914
	[Fe ²⁺]	мг/дм ³	0,007	1,907
	[Fe ²⁺]	мг/дм ³	0,025	3,030
Рис. 3.13	[Fe ²⁺]	мг/дм ³	0,032	1,087
	[Fe ²⁺]	мг/дм ³	0,068	0,657
	[Fe ²⁺]	мг/дм ³	0,080	0,796
	[Fe ²⁺]	мг/дм ³	0,115	1,618
	[Fe ²⁺]	мг/дм ³	0,099	1,539
	[Fe ²⁺]	мг/дм ³	0,243	1,724
Рис. 3.15	pH	од.	0,008	1,913
	pH	од.	0,009	3,475
	pH	од.	0,008	3,508
	pH	од.	0,025	1,779
Рис. 3.16	[Fe ²⁺]	мг/дм ³	1,500	1,436
	[Fe ²⁺]	мг/дм ³	1,280	1,208
	[Fe ²⁺]	мг/дм ³	2,240	1,235
	[Fe ²⁺]	мг/дм ³	1,220	1,485
	Ж	мг-екв/дм ³	0,054	0,561
	Ж	мг-екв/дм ³	0,045	0,682
	Ж	мг-екв/дм ³	0,033	0,459
Рис. 3.17	[Fe ²⁺]	мг/дм ³	0,014	0,250
	[Ca ²⁺]	мг-екв/дм ³	0,179	1,984
Рис. 3.18	[Fe ²⁺]	мг/дм ³	0,162	2,120
	pH	од.	0,452	3,194
	Ж	мг-екв/дм ³	0,348	3,014
	Л	мг-екв/дм ³	0,209	1,219

1	2	3	4	5
Рис. 3.19	[Fe ²⁺]	мг/дм ³	0,161	2,652
	pH	од.	0,115	2,111
	Ж	мг-екв/дм ³	0,213	1,991
	Л	мг-екв/дм ³	0,114	1,832
Рис. 3.21	[Fe ²⁺]	мг/дм ³	0,054	1,629
	[Fe ²⁺]	мг/дм ³	0,076	1,358
	[Fe ²⁺]	мг/дм ³	0,074	1,243
	[Cl ₂]	мг-екв/дм ³	0,141	2,615
	[Cl ₂]	мг-екв/дм ³	0,185	2,703
	[Cl ₂]	мг-екв/дм ³	0,218	2,327
Рис. 3.22	Ж	мг-екв/дм ³	0,415	1,514
	Ж	мг-екв/дм ³	0,320	1,537
	Ж	мг-екв/дм ³	0,019	3,242
	pH	од.	0,129	2,968
	pH	од.	0,147	2,854
	pH	од.	0,175	2,448
Рис. 3.23	[Fe ²⁺]	мг/дм ³	0,270	2,306
	[Fe ²⁺]	мг/дм ³	0,280	2,414
	pH	од.	0,920	1,846
	pH	од.	0,985	1,509
Рис. 3.24	[Fe ²⁺]	мг/дм ³	0,157	1,678
	[Fe ²⁺]	мг/дм ³	0,210	1,439
	pH	од.	0,180	1,982
	pH	од.	0,152	1,643
Рис. 3.25	[Fe ²⁺]	мг/дм ³	0,015	0,514
	pH	од.	0,394	2,571
Рис. 3.26	[Fe ²⁺]	мг/дм ³	0,956	1,556
	[Fe ²⁺]	мг/дм ³	0,870	1,610
	pH	од.	0,282	1,751
	pH	од.	0,275	1,575
	[Cl ₂]	мг-екв/дм ³	0,070	1,721
	[Cl ₂]	мг-екв/дм ³	0,052	1,428
Рис. 3.27	[Fe ²⁺]	мг/дм ³	0,440	2,849
	pH	од.	0,680	2,648
	[Cl ₂]	мг-екв/дм ³	0,210	1,540
Рис. 3.28	[Fe ²⁺]	мг/дм ³	1,020	2,077
	pH	од.	1,030	2,185
	[Cl ₂]	мг-екв/дм ³	0,260	2,901
Рис. 3.29	[Fe ²⁺]	мг/дм ³	0,112	1,445
	pH	од.	0,086	1,077
	[Cl ₂]	мг-екв/дм ³	0,080	2,640
Рис. 3.30	[Fe ²⁺]	мг/дм ³	0,652	2,276
	[Fe ²⁺]	мг/дм ³	0,647	2,523
	[Fe ²⁺]	мг/дм ³	0,679	2,588
Рис. 3.31	[Fe ²⁺]	мг/дм ³	0,182	0,331
	[Fe ²⁺]	мг/дм ³	0,691	1,754
	Ж	мг-екв/дм ³	0,304	0,411
	Ж	мг-екв/дм ³	0,381	1,812
	pH	од.	0,155	0,243
	pH	од.	0,182	0,331

1	2	3	4	5	
Рис. 3.32	[Fe ²⁺]	мг/дм ³	0,348	2,773	
	[Fe ²⁺]	мг/дм ³	0,324	2,546	
	Ж	мг-екв/дм ³	0,227	2,937	
	Ж	мг-екв/дм ³	0,224	2,900	
	pH	од.	0,535	1,958	
	pH	од.	0,528	1,962	
Рис. 3.35	а	pH	од.	0,140	1,542
		pH	од.	0,123	1,316
		pH	од.	0,071	2,157
		pH	од.	0,084	1,916
	б	pH	од.	0,243	3,001
		pH	од.	0,220	2,813
		pH	од.	0,196	2,642
		pH	од.	0,259	2,853
Рис. 3.38	[Fe ²⁺]	мг/дм ³	0,400	0,347	
	[Fe ²⁺]	мг/дм ³	0,420	0,279	
	[Fe ²⁺]	мг/дм ³	0,400	0,294	
	[Fe ²⁺]	мг/дм ³	0,730	0,847	
Рис. 3.39	pH	од.	1,111	3,077	
	pH	од.	0,143	3,627	
Рис. 3.40	[Fe ²⁺]	мг/дм ³	1,115	3,175	
	[Fe ²⁺]	мг/дм ³	0,121	3,437	
	[Ca ²⁺]	мг-екв/дм ³	0,101	3,631	
	[Ca ²⁺]	мг-екв/дм ³	1,301	3,150	
	pH	од.	0,041	2,661	
	pH	од.	0,032	2,496	
Рис. 3.41	[Fe ²⁺]	мг/дм ³	0,143	1,789	
	[Fe ²⁺]	мг/дм ³	0,067	2,329	
	[Ca ²⁺]	мг-екв/дм ³	0,075	2,171	
	[Ca ²⁺]	мг-екв/дм ³	0,123	1,811	
	pH	од.	0,079	2,424	
	pH	од.	0,095	2,176	
Рис. 3.42	[Fe ²⁺]	мг/дм ³	0,113	1,281	
	[Fe ²⁺]	мг/дм ³	0,078	2,138	
	[Ca ²⁺]	мг-екв/дм ³	0,120	1,323	
	[Ca ²⁺]	мг-екв/дм ³	0,087	2,459	
	pH	од.	0,463	1,371	
	pH	од.	0,422	1,373	
Рис. 4.1	[Mn ²⁺]	мг/дм ³	0,086	0,593	
	[Mn ²⁺]	мг/дм ³	0,090	0,617	
	[Mn ²⁺]	мг/дм ³	0,082	0,545	
	[Mn ²⁺]	мг/дм ³	0,083	0,576	
Рис. 4.2	[Mn ²⁺]	мг/дм ³	0,156	0,925	
	[Mn ²⁺]	мг/дм ³	0,157	0,958	
	[Mn ²⁺]	мг/дм ³	0,089	0,906	
	[Mn ²⁺]	мг/дм ³	0,095	0,966	
Рис. 4.5	[Mn ²⁺]	мг/дм ³	0,612	3,576	
	[Mn ²⁺]	мг/дм ³	0,620	3,579	
	[Mn ²⁺]	мг/дм ³	0,601	3,535	
	[Mn ²⁺]	мг/дм ³	0,605	2,584	
	[Mn ²⁺]	мг/дм ³	0,613	2,239	
	[Mn ²⁺]	мг/дм ³	0,608	2,265	

1	2	3	4	5
Рис. 4.6	[Mn ²⁺]	мг/дм ³	0,207	2,188
	[Mn ²⁺]	мг/дм ³	0,279	2,424
	[Mn ²⁺]	мг/дм ³	0,295	2,176
	[Mn ²⁺]	мг/дм ³	0,423	1,321
	[Mn ²⁺]	мг/дм ³	0,471	1,386
	[Mn ²⁺]	мг/дм ³	0,452	1,412
Рис. 4.8	pH	од.	0,111	0,522
	pH	од.	0,150	0,577
	pH	од.	0,160	0,505
	pH	од.	0,180	0,536
	pH	од.	0,156	0,562
	pH	од.	0,168	0,508
Рис. 4.9	pH	од.	0,243	0,717
	pH	од.	0,220	0,833
	pH	од.	0,296	0,861
	pH	од.	0,324	0,828
	pH	од.	0,320	0,812
	pH	од.	0,296	0,856
Рис. 4.10	[Mn ²⁺]	мг/дм ³	0,750	2,400
	[Mn ²⁺]	мг/дм ³	0,865	2,614
	[Mn ²⁺]	мг/дм ³	0,375	1,657
	[Mn ²⁺]	мг/дм ³	0,565	2,123
Рис. 4.11	[Mn ²⁺]	мг/дм ³	0,689	2,356
	[Mn ²⁺]	мг/дм ³	0,657	2,342
	[Mn ²⁺]	мг/дм ³	0,578	2,156
	[Mn ²⁺]	мг/дм ³	0,695	2,402
Рис. 4.13	[Mn ²⁺]	мг/дм ³	0,156	1,195
	[Mn ²⁺]	мг/дм ³	0,152	1,667
	[Mn ²⁺]	мг/дм ³	0,160	1,209
	[Mn ²⁺]	мг/дм ³	0,165	1,127
Рис. 4.14	[Mn ²⁺]	мг/дм ³	0,140	1,518
	[Mn ²⁺]	мг/дм ³	0,125	1,124
	[Mn ²⁺]	мг/дм ³	0,150	1,160
	[Mn ²⁺]	мг/дм ³	0,134	1,108
Рис. 4.15	[Mn ²⁺]	мг/дм ³	0,195	2,967
	[Mn ²⁺]	мг/дм ³	0,175	2,672
	[Mn ²⁺]	мг/дм ³	0,195	2,403
	[Mn ²⁺]	мг/дм ³	0,185	2,569
Рис. 4.16	[Mn ²⁺]	мг/дм ³	0,338	1,240
	[Mn ²⁺]	мг/дм ³	0,291	1,143
	[Mn ²⁺]	мг/дм ³	0,351	1,064
	[Mn ²⁺]	мг/дм ³	0,356	1,085
Рис. 4.17	[Mn ²⁺]	мг/дм ³	0,216	1,390
	[Mn ²⁺]	мг/дм ³	0,259	1,921
	[Mn ²⁺]	мг/дм ³	0,267	1,870
	[Mn ²⁺]	мг/дм ³	0,239	1,761
Рис. 4.18	[Mn ²⁺]	мг/дм ³	0,211	1,772
	[Mn ²⁺]	мг/дм ³	0,236	1,795
	[Mn ²⁺]	мг/дм ³	0,254	1,756
	[Mn ²⁺]	мг/дм ³	0,223	1,729

1	2	3	4	5
Рис. 4.19	[Mn ²⁺]	мг/дм ³	0,400	1,609
	[Mn ²⁺]	мг/дм ³	0,405	1,804
	[Mn ²⁺]	мг/дм ³	0,460	1,865
	[Mn ²⁺]	мг/дм ³	0,520	1,899
Рис. 4.20	[Mn ²⁺]	мг/дм ³	0,225	1,652
	[Mn ²⁺]	мг/дм ³	0,200	1,502
	[Mn ²⁺]	мг/дм ³	0,190	1,774
	[Mn ²⁺]	мг/дм ³	0,215	1,199
Рис. 4.21	[Mn ²⁺]	мг/дм ³	0,126	1,139
	[Mn ²⁺]	мг/дм ³	0,120	1,194
	[Mn ²⁺]	мг/дм ³	0,108	1,167
	[Mn ²⁺]	мг/дм ³	0,118	1,156
Рис. 4.22	[Mn ²⁺]	мг/дм ³	0,186	1,185
	pH	од.	0,519	2,619
Рис. 4.23	[Mn ²⁺]	мг/дм ³	1,150	1,161
	pH	од.	0,575	2,802
Рис. 4.24	[Mn ²⁺]	мг/дм ³	0,205	1,176
	pH	од.	0,498	2,104
Рис. 4.25	[Mn ²⁺]	мг/дм ³	0,135	0,630
	[Mn ²⁺]	мг/дм ³	0,152	0,961
	[Mn ²⁺]	мг/дм ³	0,115	0,557
	[Mn ²⁺]	мг/дм ³	0,145	0,830
	[Mn ²⁺]	мг/дм ³	0,122	0,687
Рис. 4.27	[Mn ²⁺]	мг/дм ³	0,110	0,724
	[Mn ²⁺]	мг/дм ³	0,115	0,836
	[Mn ²⁺]	мг/дм ³	0,111	0,784
	[Mn ²⁺]	мг/дм ³	0,112	0,710
	[Mn ²⁺]	мг/дм ³	0,118	0,770
Рис. 4.29	[Mn ²⁺]	мг/дм ³	0,105	0,539
	[Mn ²⁺]	мг/дм ³	0,107	0,559
	[Mn ²⁺]	мг/дм ³	0,104	0,546
	[Mn ²⁺]	мг/дм ³	0,106	0,554
	[Mn ²⁺]	мг/дм ³	0,108	0,560
Рис. 4.31	[Mn ²⁺]	мг/дм ³	0,110	0,792
	[Mn ²⁺]	мг/дм ³	0,114	0,858
	[Mn ²⁺]	мг/дм ³	0,115	0,867
	[Mn ²⁺]	мг/дм ³	0,109	0,742
	[Mn ²⁺]	мг/дм ³	0,112	0,832

Додаток Б

Математична обробка графічних матеріалів

Таблиця Б.1 – Результати математичної обробки експериментальних даних

Рисунок	Крива	Рівняння	R ²
1	2	3	4
3.1	1	$-0,002x^3 + 0,091x^2 - 0,710x + 1,940$	0,979
	2	$-0,009x^3 + 0,295x^2 - 1,992x + 4,135$	0,941
	3	$-0,017x^3 + 0,575x^2 - 3,954x + 8,244$	0,948
	4	$0,065x^2 - 2,168x + 14,22$	0,993
	5	$0,114x^2 - 3,707x + 28,34$	0,988
3.2	1	$-1,940x + 33,10$	0,807
	2	$-2,107x + 31,85$	0,790
	3	$-2,202x + 32,03$	0,780
	4	$-2,508x + 31,52$	0,781
	5	$-2,769x + 33,23$	0,831
	6	$-2,931x + 33,86$	0,848
	7	$-0,435x^3 + 6,919x^2 - 34,56x + 55,66$	0,917
3.3	1	$-0,105x - 0,036$	0,783
	2	$-0,125x + 0,446$	0,773
	3	$-0,138x + 1,105$	0,787
	4	$-0,191x + 2,622$	0,987
	5	$-0,062x + 3,079$	0,804
3.4	1	$0,396x + 0,542$	0,996
	2	$0,410x - 0,022$	0,991
	3	$0,279x - 0,151$	0,991
	4	$0,291x - 0,678$	0,947
	5	$0,006x + 0,041$	0,941
3.5	1	$4,379x - 8,755$	0,971
	2	$4,404x - 10,75$	0,949
	3	$1,964x - 4,979$	0,947
	4	$1,972x - 5,516$	0,933
	5	$0,001x + 0,000$	0,987
3.7	1	$-0,016x - 0,237$	0,599
	2	$-0,021x + 1,055$	0,451
	3	$-0,005x + 2,177$	0,967
	4	$-0,004x + 2,373$	0,943
	5	$-0,009x + 3,177$	0,939
3.8	1	$0,021x + 1,296$	0,310
	2	$0,008x + 0,366$	0,251
	3	$0,0001x + 0,113$	0,973
	4	$0,0001x + 0,093$	0,946
	5	$0,0001x + 0,042$	0,981
3.11	1	$-0,406x^3 + 5,152x^2 - 20,95x + 27,93$	0,981
	2	$-0,168x^3 + 2,158x^2 - 8,844x + 11,76$	0,988
	3	$-0,076x^3 + 1,015x^2 - 4,385x + 6,416$	0,996
	4	$0,341x^3 + 4,337x^2 - 18,03x + 25,8$	0,984
	5	$-0,212x^3 + 2,648x^2 - 10,35x + 12,75$	0,962

1	2	3	4
3.13	1	$-0,339x^3 + 4,227x^2 - 17,34x + 25,23$	0,985
	2	$-0,200x^3 + 2,509x^2 - 9,982x + 12,88$	0,956
	3	$-0,091x^3 + 1,144x^2 - 4,564x + 5,933$	0,964
	4	$-0,323x^3 + 3,934x^2 - 16,01x + 24,23$	0,991
	5	$-0,116x^3 + 1,433x^2 - 5,606x + 7,2$	0,967
3.15	1	$0,000x^4 - 0,013x^3 + 0,231x^2 - 1,504x + 7,694$	0,986
	2	$-0,000x^4 + 0,009x^3 - 0,148x^2 + 0,812x + 6,992$	0,901
	3	$0,000x^4 - 0,016x^3 + 0,288x^2 - 1,894x + 8,225$	0,962
	4	$-0,000x^4 + 0,019x^3 - 0,328x^2 + 2,201x + 6,674$	0,936
3.16	1	$5E-11x^4 + 2E-07x^3 - 0,0003x^2 + 0,1808x + 7,3908$	0,876
	2	$1E-11x^4 + 5E-08x^3 - 8E-05x^2 + 0,0603x + 2,636$	0,887
	3	$3E-11x^4 + 1E-07x^3 - 0,0002x^2 + 0,1205x + 4,7548$	0,870
	4	$6E-12x^4 + 2E-08x^3 - 3E-05x^2 + 0,0115x + 2,3335$	0,558
	5	$3E-12x^4 - 6E-09x^3 + 6E-06x^2 - 0,0023x + 0,1299$	0,997
	6	$3E-12x^4 + 1E-08x^3 - 2E-05x^2 + 0,0108x + 0,1293$	0,993
3.17	1	$2E-05x^4 + 0,006x^3 - 0,8493x^2 + 47,969x - 0,5608$	0,999
	2	$4E-05x^4 + 0,0054x^3 - 0,4976x^2 + 41,065x + 6,2252$	0,972
	3	$4E-05x^4 - 0,0095x^3 + 0,9848x^2 - 18,813x - 6,1134$	0,996
	4	$0,0005x^3 - 0,1736x^2 + 7,4098x - 4,5171$	0,991
	5	$4E-05x^3 - 0,0061x^2 + 1,0342x + 0,0508$	0,999
	6	$4E-05x^3 + 0,0034x^2 - 0,0053x + 0,0727$	0,998
3.21	1	$0,0001x^4 - 0,0128x^3 + 0,4843x^2 - 0,3182x - 7,664$	0,783
	2	$0,0003x^4 + 0,0406x^3 - 2,4153x^2 + 58,327x + 9,9181$	0,929
	3	$0,0278x^3 - 1,724x^2 + 44,37x + 4,3817$	0,978
	4	$0,0318x^3 - 2,1581x^2 + 59,204x - 1,2137$	0,997
	5	$0,0197x^3 - 1,3731x^2 + 41,264x + 1,3071$	0,998
	6	$0,0001x^4 + 0,0175x^3 - 1,2306x^2 + 38,291x + 1,6059$	0,997
3.22	1	$0,0008x^3 - 0,057x^2 + 2,5798x - 0,1235$	0,999
	2	$0,0005x^3 - 0,0391x^2 + 2,1346x + 0,1503$	0,999
	3	$-0,0002x^3 - 0,0185x^2 + 1,5039x - 0,0112$	1,000
	4	$4E-05x^3 - 0,0162x^2 + 2,02x - 0,4823$	0,999
	5	$5E-07x^4 - 8E-05x^3 - 0,001x^2 + 1,3618x - 0,1236$	0,999
	6	$6E-07x^4 - 0,0001x^3 + 0,0034x^2 + 1,2078x - 0,0292$	1,000
3.28	1	$0,098x^4 - 2,174x^3 + 16,48x^2 - 46,55x + 101,1$	0,968
	2	$-0,0001x^4 + 0,002x^3 - 0,013x^2 + 0,023x - 0,006$	0,971
3.29	1	$2,475x^4 - 25,17x^3 + 86,82x^2 - 114,7x + 44,81$	0,931
	2	$0,002x^3 - 0,007x^2 + 0,002x + 0,001$	0,970
	3	$0,119x^3 - 1,750x^2 + 4,830x + 8,837$	0,932
3.30	1	$-0,005x^5 + 0,182x^4 - 2,250x^3 + 12,91x^2 - 33,36x + 38,16$	0,906
	2	$-0,008x^5 + 0,277x^4 - 3,47x^3 + 20,12x^2 - 52,92x + 51,42$	0,922
	3	$-0,004x^5 + 0,156x^4 - 1,980x^3 + 11,75x^2 - 32,01x + 37,83$	0,965
3.31	1	$0,002x^3 - 0,061x^2 + 0,496x - 0,758$	0,972
	2	$-0,261x^3 + 4,533x^2 - 21,68x + 31,67$	0,916
	3	$0,0001x^4 - 0,013x^3 + 0,243x^2 - 1,784x + 4,363$	0,953
	4	$0,016x^4 - 0,373x^3 + 3,015x^2 - 9,953x + 11,31$	0,947
	5	$0,0001x^3 - 0,019x^2 + 0,141x + 8,460$	0,989
	6	$-0,013x^4 + 0,307x^3 - 2,395x^2 + 7,199x + 2,383$	0,953
3.32	1	$0,017x^4 - 0,526x^3 + 5,426x^2 - 22,59x + 31,09$	0,983
	2	$0,015x^4 - 0,449x^3 + 4,65x^2 - 19,51x + 29,02$	0,904
	3	$0,006x^4 - 0,166x^3 + 1,652x^2 - 6,620x + 8,980$	0,912

1	2	3	4	
3.32	4	$0,001x^3 - 0,028x^2 + 0,159x + 4,137$	0,914	
	5	$-0,003x^4 + 0,113x^3 - 1,120x^2 + 4,210x + 4,656$	0,982	
	6	$0,015x + 7,522$	0,915	
3.35	а	1	$0,2x + 7,5$	1,000
		2	$0,138x + 7,708$	0,999
		3	$0,345x + 7,697$	0,998
		4	$0,345x + 7,765$	0,991
	б	1	$0,378x + 7,33$	0,990
		2	$0,408x + 7,356$	0,999
		3	$0,495x + 7,515$	0,998
3.36	4	$0,48x + 7,75$	0,996	
	1	$0,028x - 0,000$	1,000	
	2	$0,042x - 0,000$	1,000	
	3	$0,085x + 0,000$	1,000	
3.37	4	$0,154x + 0,000$	1,000	
	1	$5E-05x^2 - 0,000x + 1,829$	0,896	
	2	$-4E-06x^2 + 0,000x + 1,841$	0,892	
	3	$1E-05x^2 - 0,000x + 1,879$	0,801	
3.39	4	$-0,001x + 1,731$	0,907	
	2	$-0,186x + 10,63$	0,921	
3.40	4	$-0,141x + 10,34$	0,949	
	1	$-3E-05x^3 + 0,001x^2 - 0,018x + 0,178$	0,820	
	2	$0,0001x^2 - 0,001x + 4,494$	0,849	
	3	$-0,001x^2 + 0,041x + 0,421$	0,801	
	4	$0,001x^2 - 0,014x + 4,759$	0,835	
	5	$0,0001x^3 - 0,013x^2 + 0,147x + 6,808$	0,866	
3.41	6	$-0,018x + 6,974$	0,968	
	1	$14,61x - 0,1483$	0,953	
	2	$195,85x^3 - 100,4x^2 + 17,652x - 0,1977$	0,981	
	3	$0,013x + 0,467$	0,993	
	4	$-4E-05x^3 + 0,001x^2 - 0,020x + 0,176$	0,882	
	5	$-0,068x + 10,46$	0,835	
4.1	6	$-0,047x + 9,667$	0,925	
	1	$-0,013x + 1,525$	0,975	
	2	$-0,004x + 4,808$	0,975	
4.2	3	$-0,044x + 13,08$	0,975	
	1	$-0,011x + 1,221$	0,975	
	2	$-0,017x + 4,833$	0,975	
	3	$-0,066x + 10,12$	0,975	
4.3	4	$-0,066x + 15,12$	0,975	
	а	1	$-0,009x + 0,424$	0,975
		2	$-0,0001x + 1,570$	0,975
		3	$-0,003x + 2,571$	0,975
	б	1	$0,007x + 0,652$	0,975
		2	$0,0008x + 0,208$	0,975
3		$0,00019x + 0,076$	0,975	
4.4	1	$-0,010x + 0,202$	0,975	
	а	2	$-0,003x + 1,576$	0,975
		3	$-0,007x + 2,316$	0,975
		4	$-0,004x + 2,717$	0,975
		1	$0,009x + 0,814$	0,975
	б	2	$0,0001x + 0,206$	0,975

1		2	3	4
4.4	б	3	$0,0001x + 0,098$	0,975
		4	$0,0001x + 0,066$	0,975
4.5	1	$-0,021x + 1,083$	0,765	
	2	$-0,025x + 1,092$	0,794	
	3	$-0,028x + 1,1$	0,714	
	4	$-0,04x + 1,073$	0,730	
	5	$-0,07x + 1,236$	0,931	
	6	$-0,067x + 1,16$	0,760	
4.8	1	$-0,035x + 7,628$	0,744	
	2	$-0,049x + 8,183$	0,747	
	3	$-0,067x + 8,636$	0,738	
	4	$-0,062x + 9,237$	0,749	
	5	$-0,186x + 9,931$	0,779	
	6	$-0,229x + 10,50$	0,787	
4.9	1	$0,037x + 7,373$	0,823	
	2	$-0,039x + 8,138$	0,843	
	3	$-0,080x + 8,670$	0,816	
	4	$-0,125x + 9,255$	0,858	
	5	$-0,139x + 9,771$	0,859	
	6	$-0,138x + 10,29$	0,861	
4.10	1	$-0,005x + 0,978$	0,775	
	2	$-0,128x + 4,485$	0,775	
	3	$-0,321x + 13,71$	0,775	
	4	$-0,214x + 29,14$	0,775	
4.11	1	$-0,016x + 0,935$	0,775	
	2	$-0,160x + 4,357$	0,775	
	3	$-0,303x + 15,14$	0,794	
	4	$-0,392x + 29,14$	0,760	
4.12	1	$-0,167x + 1,635$	0,878	
	2	$-0,532x + 14,46$	0,846	
	3	$-1,178x + 29,42$	0,890	
4.13	1	$-0,102x + 0,893$	0,831	
	2	$-0,142x + 4,666$	0,728	
	3	$-0,757x + 15,06$	0,895	
	4	$-0,971x + 30,06$	0,854	
4.14	1	$-0,127x + 0,803$	0,852	
	2	$-0,52x + 5,286$	0,904	
	3	$-1,085x + 14,46$	0,854	
	4	$-1,085x + 28,13$	0,824	
4.15	1	$-0,132x + 0,79$	0,752	
	2	$-0,698x + 3,87$	0,743	
	3	$-1,898x + 11,47$	0,703	
	4	$-3,114x + 24,4$	0,715	
4.16	1	$-0,104x + 1,14$	0,890	
	2	$-0,492x + 5,6$	0,814	
	3	$-1,457x + 16,76$	0,716	
	4	$-2,8x + 33,46$	0,732	
4.17	1	$-0,151x + 0,93$	0,779	
	2	$0,758x + 3,813$	0,707	
	3	$-2,53x + 12,63$	0,760	
	4	$-5,12x + 25,55$	0,79	

1	2	3	4
4.18	1	$-0,17x + 1,52$	0,873
	2	$-0,578x + 5,966$	0,922
	3	$-1,685x + 17,23$	0,831
	4	$-3,171x + 34,26$	0,804
4.19	1	$-0,847x + 5,273$	0,937
	2	$-2,445x + 13,07$	0,802
	3	$-0,818x + 4,606$	0,882
	4	$-2,405x + 12,72$	0,777
4.20	1	$-0,12x + 1,386$	0,804
	2	$-0,628x + 6,666$	0,752
	3	$-1,714x + 17,86$	0,801
	4	$-3,185x + 35,56$	0,701
4.21	1	$-0,124x + 1,476$	0,839
	2	$-0,585x + 6,633$	0,967
	3	$-1,285x + 17,33$	0,938
	4	$-1,914x + 32,53$	0,931
4.25	1	$-0,135x + 0,975$	0,834
	2	$-0,105x + 0,985$	0,844
	3	$-0,125x + 0,965$	0,803
	4	$-0,125x + 1,025$	0,822
	5	$-0,13x + 1,02$	0,832
4.27	1	$-0,74x + 5,1$	0,838
	2	$-0,87x + 5,19$	0,867
	3	$-1,05x + 5,22$	0,858
	4	$-1,13x + 5,45$	0,908
	5	$-1,1x + 4,88$	0,746
4.29	1	$-3,845x + 17,31$	0,911
	2	$3,71x + 16,21$	0,865
	3	$3,785x + 16,58$	0,888
	4	$-3,47x + 14,87$	0,778
	5	$-3,37x + 14,13$	0,705

Додаток В
СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА
Статті у наукових фахових виданнях

Статті, які входять до науково-метричних баз даних:

1. **Твердохліб М. М.** Використання фільтруючого матеріалу змішаної дії при підготовці питної води / **М. М. Твердохліб**, М. Д. Гомеля, О. М. Терещенко // Вісник Одеської державної академії будівництва та архітектури. – 2015. – № 59. – С.111-117.

2. Гомеля М. Д. Дослідження ефективності очищення води від сполук заліза за допомогою модифікованих фільтрувальних завантажень / М. Д. Гомеля, **М. М. Твердохліб** // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2016. – Вип. 2, № 10(80). – С. 47-52

3. **Твердохліб М. М.** Дослідження динаміки процесу очищення води від сполук заліза на каталітичному фільтрі / **М. М. Твердохліб**, М. Д. Гомеля // Вчені записки ТНУ імені В.І. Вернадського. Серія Технічні науки. – 2018. – Том 29(68). – № 6. – С. 87-91.

4. **Твердохліб М. М.** Знезалізнення води за допомогою суміші іонообмінних матеріалів / **М. М. Твердохліб**, М. Д. Гомеля // Науково-практичний журнал «Екологічні науки». – 2019. – № 24. – С. 40-52.

Статті у наукових фахових виданнях:

5. **Твердохліб М. М.** Дослідження ефективності знезалізнення води в присутності магнетиту та модифікованої магнетитом смоли / **М. М. Твердохліб**, М. Д. Гомеля // Проблеми водопостачання, водовідведення та гідравліки: Науково-технічний збірник. – К. : КНУБА. – 2017. – Вип. 28. – С. 324-332.

6. **Твердохліб М. М.** Каталітичний ефект гідролізу сполук заліза при знезалізненні підземних вод / **М. М. Твердохліб**, М. Д. Гомеля // Проблеми

водопостачання, водовідведення та гідравліки: Науково-технічний збірник. – К.: КНУБА. – 2019. – Вип. 29. – С. 37-45.

Статті у інших наукових виданнях:

7. Гомеля М. Д. Знезалізнення природних вод в присутності іонів жорсткості / М. Д. Гомеля, Г. Г. Трохименко, **М. М. Твердохліб** // Екологічна безпека та природокористування: Зб. наук. праць. – 2015. – № 4(20). – С.57-62.

8. **Твердохліб М. М.** Вплив концентрації заліза на швидкість його окислення у воді / **М. М. Твердохліб**, О. В. Глушко, М. Д. Гомеля. // Проблеми водопостачання, водовідведення та гідравліки: Науково-технічний збірник. – К.: КНУБА. – 2016. – Вип. 26. – С. 82-92.

9. **Твердохліб М. М.** Оцінка ефективності іонообмінних фільтрів при видаленні заліза із води / **М. М. Твердохліб**, М. Д. Гомеля, О. П. Хохотва // Вісник Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут» Серія «Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження». – 2016. – № 1 (15). – С. 86-92.

Тези доповідей в збірках матеріалів конференцій:

10. Твердохліб М. М., Москалець І. О., Гомеля М. Д. Дослідження процесу окислення двоцвалентного заліза в природних водах // Збірка тез доповідей XVI II Міжнародної науково-практичної конференції «Екологія. Людина. Суспільство», 27-29 травня 2015 р. – Київ, 2015. – С. 134.

11. Твердохліб М. М., Москалець І. О., Гомеля М. Д. Застосування сумішей катіонітів в процесах пом'якшення води // Матеріал X міжнародної науково-технічної конференції «Проблеми екології та енергозбереження в суднобудуванні», 5-7 червня 2015 р. – Миколаїв, 2015. – С. 104-106.

12. Твердохліб М. М., Москалець І. О., Гомеля М. Д. Дослідження окислювальної здатності фільтруючого завантаження при знезалізненні води // Матеріали III Міжнародної науково-практичної конференції «Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти», 28-30 жовтня 2015 р. – м. Київ, 2015. – С. 197-199.

13. Твердохліб М. М., Гомеля М. Д. Доцільність застосування катіонітів для знезалізнення природних вод при низьких концентраціях заліза // Збірник тез доповідей VII Всеукраїнської науково-практичної конференції молодих учених, аспірантів і студентів, 26-27 квітня 2016 р. – Одеса, 2016. – С. 56-59.

14. Твердохліб М. М. Розробка каталітичного завантаження для знезалізнення води // Екологічна безпека держави: тези доповідей X Всеукраїнської науково-практичної конференції молодих учених і студентів, 21 квітня 2016 р.– Київ, 2016. – С. 71.

15. Твердохліб М. М. Аналіз кінетичних параметрів процесу окислення іонів феруму в артезіанській воді // IV Міжнародно науково-практична конференція «Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти», 26-28 жовтня 2016 р. – Київ, 2016. – С. 172-174.

16. Твердохліб М. М., Гомеля М. Д. Вплив середовища на окислення сполук заліза у воді // Матеріали VI Всеукраїнської науково-практичної конференції викладачів, аспірантів та студентів «Техногенно-екологічна безпека України: стан та перспективи розвитку», 7-15 листопада 2016 р. – Ірпінь, 2016. – С. 150-152.

17. Твердохліб М. М. Дослідження каталітичного ефекту феруму (III) на реакція окиснення феруму (II) киснем повітря // Матеріали IV Міжнародної наукової конференції молодих вчених «Екологія, неоекологія, охорона навколишнього середовища та збалансоване природокористування», 1-2 грудня 2016 р. – Харків, 2016. – С. 175-176.

18. Твердохліб М. М., Гомеля М. Д. Оцінка каталітичної здатності модифікованих сорбентів // V Міжнародна науково-практична конференція «Сучасні проблеми біології, екології та хімії», 26-28 квітня 2017 р. – Запоріжжя, 2017. – С. 223.

19. Твердохліб М. М., Гомеля М. Д. Використання матеріалів при вилученні сполук заліза із води // Збірка матеріалів II Всеукраїнської

конференції молодих науковців «Сучасні проблеми природничих наук», 19-20 квітня 2017 р. – Ніжин, 2017. – С. 41

20. Твердохліб М. М. Розробка магнітного сорбенту на основі полімерної смоли та магнетиту // Матеріали I Всеукраїнської науково-практичної інтернет-конференції «Наука III тисячоліття: пошуки, проблеми, перспективи розвитку», 20-21 квітня 2017 р. – Бердянськ, 2017. – Ч.1. – С. 352.

21. M. M. Tverdokhleb. Water purification from iron compounds using modified filter media // Екологічна безпека держави: тези доповідей XI Всеукраїнської науково-практичної конференції молодих учених і студентів, 20 квітня 2017 р. – Київ, 2017. – С. 84.

22. Твердохліб М. М., Гомеля М. Д. Очищення природних вод від сполук заліза з використанням каталітичних завантажень // Екологія, охорона навколишнього середовища та збалансоване природокористування: освіта – наука – виробництво – 2017 : зб. тез доповідей XX Міжнародної науково-практичної конференції, 19-22 квітня 2017 р. – Харків, 2017. – С. 197.

23. Tverdokhlib M., Gomelya N. The efficiency of ion-exchange filters for the removal of iron from water // Четвертий міжнародний молодіжний конгрес «Захист навколишнього середовища. Збалансоване природокористування», 26-27 квітня 2017р. – Львів, 2017. – С. 115-116.

24. Твердохліб М. М., Гомеля М. Д. Визначення швидкості фільтрування при знезалізненні води на каталітичному фільтрі // Збірника тез доповідей VIII Міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології», 26-28 квітня 2017 р. – Дніпро, 2017. – Т. 1. – С.101.

25. Твердохліб М. М., Гомеля М. Д. Застосування магнетиту в якості сорбенту каталізатору для очищення природних вод від заліза // Збірник наукових статей XIV Всеукраїнських наукових Таліївських читань, 16-17 квітня 2018 р. – Харків, 2018. – С. 164-166.

26. Твердохліб М. М. Застосування магнетиту в якості каталізатору для інтенсифікації процесу окиснення сполук заліза у воді // Екологічна безпека держави: тези доповідей X Всеукраїнської науково-практичної конференції молодих учених і студентів, 19 квітня 2018 р. – Київ, 2018. – С. 84.

27. Твердохліб М. М. Видалення сполук марганцю з природних вод при умові попередньої аерації та підвищенні рН середовища // Актуальні проблеми сучасної хімії: Матеріали II Всеукраїнської науково-практичної конференції студентів, аспірантів та молодих науковців з міжнародною участю, 24-25 травня 2018 р. – Миколаїв, 2018. – С. 97

28. Твердохліб М. М., Гомеля М. Д. Очищення природних вод від сполук заліза при використанні сорбенту модифікованого магнетитом // Матеріали Міжнародної наукової конференції молодих вчених «Регіональні проблеми охорони довкілля», 1 червня 2018 р. – Одеса, 2018. – С. 213-215.

Додаток Г

АКТИ ВПРОВАДЖЕНЬ РЕЗУЛЬТАТІВ ДОСЛІДЖЕНЬ

ПАТ «Київський завод РІАП»



«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Голова Правління

ПАТ «Київський завод РІАП»

Е.К.Рутковський

17 червня 2018 р.

АКТ

випробувань методики доочищення
водопровідної води від іонів заліза та марганцю

Ми, що нижче підписалися, представники Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського» - завідувачий кафедрою екології та технології рослинних полімерів Гомеля М. Д., інженер кафедри Твердохліб М. М., студент кафедри Сенькова К. С. та представник з та представник ПАТ «Київський завод РІАП» - в.о. головного інженера Литвинко Г.В. склали цей акт про те, що в лабораторії заводу були проведені дослідження випробувань методики доочищення водопровідної води від іонів заліза та марганцю за допомогою фільтру з каталітичним завантаженням на основі іонообмінної смоли КУ-2-8 та магнетиту.

Для цього водопровідну воду ($J = 4,8$ мг-екв/дм³) з концентраціями по іонах заліза $0,5$ мг/дм³ та по іонах марганцю $0,3$ мг/дм³ профільтрували через фільтр з каталітичним завантаженням об'ємом 100 см³. Об'єм фільтрату – 10 дм³. У фільтраті визначали залишковий вміст іонів заліза, марганцю та жорсткості. Результати приведено в таблиці 1. По закінченню фільтроциклу для очищення фільтрувального завантаження від утвореного осаду при окисненні сполук заліза та марганцю фільтр промивали дистильованою водою протитоком.

Таблиця 1.

Результати вилучення іонів заліза та марганцю на фільтрі з каталітичним завантаженням на основі іонообмінної смоли КУ-2-8 та магнетиту об'ємом 100 см³, V пропущеного розчину 10 дм³

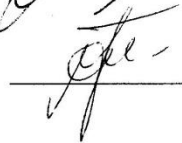
Показник	Початкова	Після фільтрування	Ефективність очищення
Жорсткість, мг-екв/дм ³	4,8	0,5	89,6 %
Fe	0,5	0,05	90 %
Mn	0,3	0,0	100 %
pH	7,5	8,0	–

Як видно із таблиці, застосування фільтру з каталітичним завантаженням на основі іонообмінної смоли КУ-2-8 та магнетиту забезпечує ефективне вилучення іонів заліза та марганцю з води на ряду з її пом'якшенням. По закінченню фільтроциклу осад утворений в просторі каталітичного завантаження було усунуто за рахунок протиточної промивки.

Виходячи з отриманих результатів дану методику рекомендовано для вилучення іонів заліза та марганцю з водопровідної води.

Представники НТУУ «КПІ ім. І. Сікорського»

 Гомеля М. Д.

 Твердохліб М. М.

_____ Сенькова К. С

Представник
ПАТ Київський завод «РІАП»

 Г.В. Литвинко

ЗАТВЕРДЖУЮ



АКТ

впровадження установки доочищення
артезіанської води від іонів заліза

Ми, що нижче підписалися, представники:

Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського» – завідуючий кафедрою екології та технології рослинних полімерів, доктор технічних наук, професор Гомеля М. Д., інженер кафедри екології та технології рослинних полімерів Твердохліб М. М.;

ТОВ «Аква Форсайт» – науковий керівник, доктор економічних наук Кленів О. В.

Для доочищення водопровідної води від іонів заліза та одночасного її пом'якшення було встановлено фільтр з сумішшю фільтрувального завантаження, що складається з суміші катіоніту КУ-2-8 в Na^+ формі ($0,15 \text{ м}^3$) та аніоніту АВ-17-8 в ClO_2^- формі ($0,05 \text{ м}^3$).

Для підготовки фільтру до експлуатації завантаження попередньо було оброблене хлоридом натрію та хлоритом натрію, промите водою, з подальшим включенням в роботу.

Даним актом підтверджуємо, що при використанні фільтра з сумішшю фільтрувального завантаження для доочищення водопровідної води були отримані наступні результати:

хімічний склад води, що поступає на очистку з артезіанської свердловини:

Жорсткість (Ж) – $4,4 \text{ мг-екв/дм}^3$,

Лужність (Л) – $4,08 \text{ мг-екв/дм}^3$,

Залізо загальне (Fe) – $0,5 \text{ мг/дм}^3$,

pH – 8,1;

хімічний склад очищеної води:

Жорсткість (Ж) – 0,12 мг-екв/дм³,

Лужність (Л) – 1,2 мг-екв/дм³,

Залізо загальне (Fe) – 0,05 мг/дм³,

Активний хлор (Cl₂) – 0,1 мг/дм³

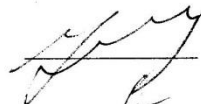
pH – 7,5;

За результатами проведених випробувань досягнуто практично повного вилучення іонів заліза із води та її глибокого пом'якшення. Разом з тим відбувається знезараження води при відсутності надлишку активного хлору у воді.

Після механічної промивки фільтруючого завантаження ефективність очистки води залишається на достатньо високому рівні.

Приведені в Акті результати, підтверджуємо:

– НТУУ «КПІ ім. Ігоря Сікорського»



Гомеля М. Д.

– НТУУ «КПІ ім. Ігоря Сікорського»



Твердохліб М. М.

– ТОВ «Аква Форсайт»



Кленін О. В.