

ХМЕЛЬНИЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Факультет технологій і дизайну
Кафедра хімії та хімічної інженерії

КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА

ДОСЛІДЖЕННЯ ТА АНАЛІЗ МЕТОДІВ ЗНЕЗАЛІЗНЕННЯ І ДЕМАНГАНАЦІЇ ВОДИ

Галузь знань 16 - Хімічна та біоінженерія

Спеціальність 16 - Хімічна технологія та інженерія

Освітня програма – Хімічна технологія та інженерія

ДРХТІ. 12016062.20.01.ПЗ

Шифр

Виконав: здобувач 2 курсу, група ХТІм-20-1 _____ В.А. Антонюк
Підпис

Керівник: канд. хім. наук, доцент _____ В.П. Нездоровін
Підпис, дата

Нормоконтролер _____ О.І. Стремецький
Підпис, дата

До захисту допускаю:
Зав. кафедри _____ Т.В. Іванішена
Підпис, дата

_____ 2021 р.

Хмельницький, 2021

ХМЕЛЬНИЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Факультет _____ ФТІД _____
 Кафедра _____ хімії та хімічної інженерії _____
 Освітній рівень _____ другий, магістерський _____
 Галузь знань _____ 16 “Хімічна та біоінженерія” _____
 Спеціальність _____ 161 “Хімічні технології та інженерія” _____
 Спеціалізація _____ Шифр і назва _____
 Освітня програма _____ освітньо-професійна _____

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри _____

“ _____ ” _____ 2020 р.

ЗАВДАННЯ НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ

Антонюк Вадим Андрійович

Прізвище, ім'я, по батькові

1. Тема кваліфікаційної роботи Дослідження та аналіз методів знезалізнення і деманганациї водиКерівник кваліфікаційної роботи к.х.н., доц. Нездоровін Василь Павлович

Прізвище, ім'я, по батькові

Затверджено наказом ректора університету від “25” серпня 2021 р. №1022. Строк подання студентом кваліфікаційної роботи на кафедру “21” грудня 2021 р.

3. Вихідні дані до кваліфікаційної роботи 1) Петрук В.Г. Природоохоронні технології. Методи очищення стічних вод: навч. посібник: у 2 ч. / В.Г. Петрук, Л.І. Северин, І.В. Васильківський, І.І. Безвозюк. – Вінниця : ВНТУ, 2014. – 258 с. 2) Методичні вказівки до виконання лабораторних робіт з курсу «Фізико-хімічні основи процесів очищення води. Частина 2. Фізико-хімічні методи очищення води» для студентів напряму підготовки 6.040106 “Екологія, охорона навколишнього середовища та збалансоване природокористування”: [уклад. Гомеля М. Д., Шаблій Т. О., Носачова Ю.В.] – Київ: НТУУ “КПІ”, 2012. – 74 с.

4. Зміст пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити) 1) Огляд джерел науково-технічної інформації: антропогенний вплив, методи очищення стічних вод
 2) Об'єкти та методи дослідження: вода як складна дисперсна система, фільтруючі компоненти, методи визначення адсорбційних характеристик 3) Провести дослідження та аналіз методів знезалізнення і деманганациї води.

5. Перелік графічного матеріалу (із зазначенням обов'язкових креслень 7 слайдів програми “Презентація”

6. Консультанти розділів дипломного проекту (роботи)

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		Завдання видав	Завдання прийняв
1 Огляд джерел науково-технічної інформації	Доц. Нездоровін В.П.	1.09.2021	
2 Об'єкти та методи дослідження	Доц. Нездоровін В.П.	1.09.2021	
3 Експериментальні дослідження	Доц. Нездоровін В.П.	1.09.2021	

7. Дата видачі завдання 1.09.2020

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

Назва етапів (розділів) дипломного проекту (роботи)	Строк виконання етапів проекту (роботи)	Примітка
1. Вступ	07.09.2021	виконав
2. Огляд джерел науково-технічної інформації: Антропогенний вплив на стан гідросфери	14.09.2021	виконав
3. Методи очищення стічних вод	21.10.2021	виконав
4. Каталітичні, адсорбційні та іонні методи очищення	29.10.2021	виконав
5. Об'єкти та методи дослідження: Вода як складна дисперсна система	07.11.2021	виконав
6. Фільтруючі компоненти, методи їх дослідження	14.11.2021	виконав
7. Експериментальні дослідження	29.11.2021	виконав

Студент _____

Підпис

Ініціали, прізвище

Керівник проекту _____

Підпис

Ініціали, прізвище

Анотація

Кваліфікаційна робота (освітній рівень другий, магістерський)
“Дослідження та аналіз методів знезалізнення і деманганації води”.

Автор кваліфікаційної роботи – здобувач 2 курсу, групи
ХТІм-20-1 В.А. Антонюк

Керівник проекту – канд. хім. наук, доцент В.П. Нездоровін

Обсяг пояснювальної записки 87 сторінок, рисунків 22,
таблиць 12, джерел 29, графічної частини _____, слайдів у
програмі „Презентація” _____

Ключові слова: ЗАЛІЗО, МАРГАНЕЦЬ, ФІЛЬТРАЦІЯ, КАТАЛІТИЧНЕ
ЗАВАНТАЖЕННЯ, МОДЕФІКАЦІЯ, АДСОРБЦІЯ, КАТІОНІТ, АНІОНІТ,
ІОННИЙ ОБМІН, ОБМІННА ЄМНІСТЬ, ОЧИЩЕННЯ ВОДИ.

Мета роботи – дослідити ефективні методи видалення іонів заліза та марганцю з води.

Об’єкт дослідження – процес очищення води від іонів заліза та марганцю.

Предмет дослідження - методи видалення іонів заліза та марганцю з води.

В роботі доведено, що основними показниками які характеризують якість та категорію водного ресурсу, є понаднормований вміст заліза та марганцю.

Дослідження процесів вилучення заліза з води проводилися активованим вугіллям Ecosoft ECOCARB в суміші з каталітичною засипкою KDFF, дослідження процесів вилучення марганцю з води проводилися фільтрувальним завантаженням KDFF-Пінополістирол-Руголох в динамічних умовах.

Здобувач 2 курсу, групи ХТІм-20-1

В.А. Антонюк

Дата подання роботи до захисту 23.12.2021

ЗМІСТ

С

Вступ.....	7
1 Аналіз джерел науково-технічної інформації.....	9
1.1 Фізико-хімічні особливості поширення сполук заліза (Fe) та марганцю (Mn) у водах України	9
1.2 Вплив на живі організми сполук заліза та марганцю.....	13
1.3 Традиційні методи видалення заліза (Fe) з природних вод.....	16
1.4 Традиційні методи видалення марганцю (Mn) з природних вод.....	27
2 Об'єкти та методи досліджень.....	33
2.1 Методи очищення води від сполук заліза	33
2.1.1 Очищення води від сполук заліза методом аерації.....	33
2.1.2 Очищення води від сполук заліза методом фільтрації крізь модифіковане зернисте завантаження.....	38
2.1.3 Очищення води від сполук заліза методом фільтрації крізь завантаження пінополістіролом.....	41
2.1.4 Очищення води від сполук заліза методом фільтрації крізь каталітичне завантаження.....	43
2.2 Інноваційні методи очищення води від сполук марганцю	45
2.2.1 Очищення води від сполук марганцю методом фільтрації через завантаження модифікованим кліноптилолітом	45
2.2.2 Очищення води від сполук марганцю методом фільтрації через завантаження різного походження	49
2.2.3 Очищення води від сполук марганцю методом фільтрації через сорбційно-каталітичне завантаження	51
3 Експериментальна частина.....	54
3.1 Особливості визначення ефективності очищення води від іонів заліза та марганцю.....	54

3.2 Визначення ефективності очищення води від іонів заліза Fe^{2+} (II) з води активованим вугіллям Ecosoft ECOCARB в суміші з каталітичною засипкою KDF F.....	59
3.3 Визначення ефективності очищення води від іонів заліза Mn^{2+} (II) з води через фільтрувальне завантаження KDFF-Пінополістирол-Руголох.....	68
Висновки.....	82
Перелік джерел посилання.....	83

Вступ

На сучасному етапі розвитку цивілізації особливої актуальності набувають проблеми, пов'язані зі станом навколишнього природного середовища. Зниження якості, вичерпання ресурсів не лише негативно впливає на стан здоров'я населення, але й виступає причиною загострення міждержавних відносин, регіональних проблем і навіть конфліктів та війн. Водні ресурси відіграють важливу роль у забезпеченні сталого розвитку як на рівні окремої держави, так і у світовому масштабі. Вода знаходить застосування у найрізноманітніших сферах – від продовольчої та енергетичної безпеки держави до охорони здоров'я людини та навколишнього середовища, водні ресурси роблять свій внесок у підвищення рівня соціального добробуту та економічне зростання, впливаючи на засоби існування мільярдів людей. В умовах нарощування антропогенних навантажень на природне середовище, розвитку суспільного виробництва і зростання матеріальних потреб виникає необхідність розробки і додержання особливих правил користування водними ресурсами, раціонального їх використання та екологічно спрямованого захисту [1].

Доступ до надійних та достатніх джерел води є одним із основних прав людини. Поряд з цим, відповідно до оцінки Міжнародного банку, понад 1 млрд. осіб не мають доступу до чистої води, 40 % населення відчувають дефіцит води, а близько 3 млрд. людей проживають в антисанітарних умовах. У світі постійно зростає попит на воду – ступінь забезпеченості населення чистою питною і технічною водою має значний вплив на темпи економічного та соціального розвитку держав.

Діяльність промислових підприємств, зокрема електрохімічних виробництв, включає технологічні процеси промивки і обробки сировини, в результаті яких утворюються стічні води, що містять завислі речовини, розчинені органічні сполуки, іони важких металів, зокрема Феруму та Марганцю, у концентраціях, які значно перевищують норми, тому потрібні технології їх належного очищення для

відведення у природне середовище. Серед технологій очищення стічних вод від іонів Феруму та Марганцю широко застосовуються технології хімічного осадження; коагуляція і флотація. Але ці методи очищення стічних вод від сполук Феруму та Марганцю є дорогими.

Стійка тенденція погіршення якості джерел питного водопостачання, що супроводжується зниженням гігієнічних характеристик води, викликає особливу занепокоєність світової громадськості. Всесвітня організація охорони здоров'я серед комплексу найважливіших питань на перший план ставить вирішення проблеми питного водопостачання як невід'ємної частини реалізації програми охорони здоров'я [2].

Залізо та марганець є постійними компонентами природних вод, вміст яких коливається в досить широкому діапазоні: в окремих областях України може сягати для заліза 20—30 мг/дм³, для марганцю — 2—3 мг/дм³. Видалення цих елементів із води за їх високих концентрацій є досить складною задачею, внаслідок чого і сьогодні, незважаючи на наявність цілої низки фізичних, хімічних і біотехнологічних методів, недорога й ефективна технологія знезалізнення та деманганації води відсутня [3].

Для забезпечення якості питної води необхідно постійно вдосконалювати методи очищення питної води та забезпечити періодичні вимірювання та оцінювання її якості.

1 Аналіз джерел науково-технічної інформації

1.1 Фізико-хімічні особливості поширення сполук заліза (Fe) та марганцю (Mn) у водах України

Нові знання по якості води, впливу на здоров'я людини підтвердили необхідність більш глибокого очищення її від токсичних інгредієнтів, що потрапляють в водойми внаслідок техногенного та антропогенного забруднення. Технології підготовки води потребують сучасних, інноваційних, вдосконалених методів, які, зрозуміло призводять до збільшення вартості очищеної води для побутових а також технологічних цілей. Це торкається поверхневих вод, які незахищені від технократичного зовнішнього впливу. При надзвичайно складних економічних ситуаціях проблема забезпечення якісною водою вирішується за рахунок залучення до систем водопостачання підземних вод. Найбільш поширені складники, що містяться в підземних водах, належать сполуки заліза (Fe) та марганцю (Mn). Вміст заліза (Fe) та марганцю (Mn) коливаються в досить великому діапазоні, сягаючи в окремих випадках концентрації для заліза 20 – 35 мг/дм³, для марганцю 5 – 7 мг/дм³. Так як підвищені концентрації заліза (Fe) і марганцю (Mn) призводять до заростання водопровідних мереж і водозабірної арматури тощо, погіршення органолептичних властивостей води, призводять до утворення осадів, тому існує потреба вдосконалення наявних технологій вилучення заліза (Fe) і марганцю (Mn) з води [4].

На сьогодні для питного водопостачання, використовується більш води з артезіанських свердловин, що пов'язане з значним погіршенням екологічної обстановки в Україні, що призвело до забруднення поверхневих вод залізом (Fe), марганцем (Mn), важкими металами, нітратами, нітритами, органічними сполуками, радіоактивними елементами та ін. На більшості підприємств для технологічного водозабезпечення використовуються підземні води. Одним з основних недоліків підземних вод є підвищений вміст в них заліза (Fe) та

марганцю (Mn). Вміст заліза (Fe) в артезіанських водах складає від 1 до 7 мг/дм³, марганцю (Mn) - 5 мг/дм³. Якщо вміст заліза (Fe) більш ніж 1 мг/л вода набуває бурого кольору, “залізний” присмак. Сполуки заліза (Fe) разом з залізобактеріями відкладаються в водопроводах, що зменшує їх пропускний перетин. За стандартом питної води, вміст заліза (Fe) не повинен перевищувати 0,3 мг/дм³, а марганцю (Mn) - 0,1 мг/дм³. Для таких галузей промисловості, як наприклад виробництва натурального та віскозного шовку, лікєро-горілочаних виробів, напівпровідників, граничний вміст заліза (Fe) не повинен перевищувати 0,05 мг/дм³. Для знезалізнєння та деманганациї води застосовують різні технологічні методи. Дослідження знезалізнєння та деманганациї води проводяться в декількох основних напрямках, серед яких слід відзначити сорбційні, мембранні, каталітичні, іонообмінні, біологічні. Аерація є найбільш поширеним напрямком знезалізнєння та деманганациї води. Ефективність зазначених вище методів зростає за умови інтенсивної аерації. Ефективність аераційної очистки води від заліза (Fe) та марганцю (Mn) залежить від гідравлічних та масообмінних характеристик аеруючого пристрою [5].

Різні форми і концентрації заліза (Fe) та марганцю (Mn), що знаходяться в природних водах, викликало необхідність розробки інноваційних методів, технологічних схем і пристроїв знезалізнєння води. У підземній воді залізо (Fe) міститься в формі розчину бікарбонату напівгідролізованого. Вода при цьому є безколірною, однак, знаходячись на повітрі, двовалентне залізо Fe (II) окиснюється і вода набуває бурого відтінку. В природі залізо (Fe) перебуває в наступних формах окислення: Fe²⁺, Fe³⁺ та в комплексній формі.

Потрібно, щоб у фільтрувальне завантаження надходили не пластівці гідроксиду заліза Fe (III), а його позитивно заряджений золь. Коли у фільтрувальне завантаження надходить позитивно заряджений золь, тоді збільшується тривалість

фільтроциклу, так як такий золь гідроксиду заліза Fe (III) добре сорбується зарядженою негативно поверхнею зерен піску.

Схема існування різних форм заліза у воді наведено на рисунку 1.

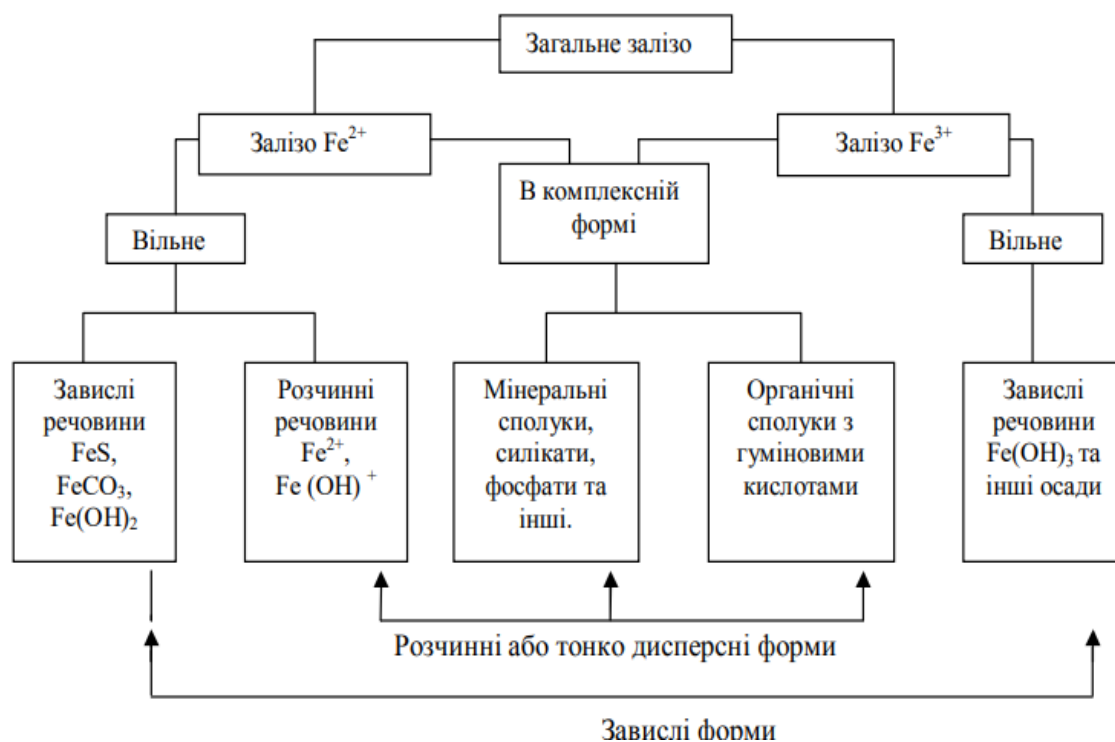


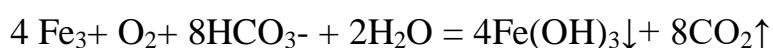
Рисунок 1 - Схема існування різних форм заліза у воді

Присутність різноманіття форм сполук заліза (Fe) в воді наведено на рисунку 1. За наявності в воді сульфатів SO_4^{2-} , в ній утворюється сульфат заліза ($FeSO_4$). За наявності у воді сульфідів, залізо (Fe) може перебувати в вигляді тонкодисперсної зависі - FeS . В разі збагачення води розчиненим киснем, залізо Fe (II) окиснюється до Fe (III), гідролізується та утворює гідроксид заліза (малорозчинний осад), який перебуває в воді у вигляді іонів Fe^{3+} і продуктів їх гідролізу. Знезалізнюють воду за такими основними методами: безреагентні, реагентні, катіонообмінні, біохімічні. Перші два методи (безреагентні, реагентні) належать до фізико-хімічних методів та передбачають окиснення заліза: для реагентних методів - вапном, хлором, перманганатом калію; для безреагентних

методів, - киснем повітря. Реагентні методи знезалізнення води застосовують при низьких значеннях рН, при великій окисненості та нестабільній воді. Безреагентні методи знезалізнення застосовують, якщо вихідна вода характеризується такими показниками: вміст вуглекислоти до 80 мг/л і сірководню до 1 мг/л, рН $\geq 6,7$ мг-екв/л, перманганатна окислюваність – не більше 7 мг $O_2/дм^2$. Метод катіонного обміну полягає в обміні катіонів заліза (Fe) на катіони натрію (Na^+) та водню (H^+). При біохімічному методі передбачається заселення на відповідному носії спеціальних залізобактерій з подальшим фільтруванням на спеціалізованих фільтрах [6].

Очищення води від сполук заліза (Fe) та марганцю (Mn) не є легким завданням, тому очищення можна виконати тільки комплексно. Самим доступним і дешевим для видалення підвищеного вмісту заліза (Fe) та марганцю (Mn) є метод спрощеної аерації, що досліджено на основі огляду літератури.

Метод спрощеної аерації заснований на здатності води, що містить двовалентне залізо і розчинений кисень, під час фільтрування через зернистий шар, видаляти залізо Fe (II), а на поверхні зерен завантаження утворювати каталітичну плівку з іонів та гідроксидів дво- і тривалентного заліза Fe (II), Fe (III) і описується рівнянням:



За цього методу не потрібно окислення двовалентного заліза Fe (II) в тривалентне Fe (III) і переведення його в гідроксид, тому відпадає необхідність в установці дорогих аераційних елементів, це спрощує експлуатацію та знижує вартість очищення.

При впливі окиснення, нагрівання чи хлорування залізо переходить з однієї форми в другу та випадає в осад. Тривалентне Fe (III) має вигляд суспензії, тобто не розчинне і не осідає, у цю форму переходить Fe (II) після окиснення. Fe (II) краще видаляється на фільтрах із марганцевим зеленим піском. Якщо кількість заліза у воді незначна, то це залізо видаляють за допомогою звичайних пісочних

фільтрів. Надлишок Fe (III) різко стимулює пероксидні процеси в цілому, і руйнують цитохром P-450-залежну систему. Залізо підтримує імунітет організму у більшості захворювань та приймає участь у кровотворенні. При дефіциті заліза з'являється втома, дискомфорт шлунково-кишкового тракту, болі в області серця. При високому вмісті у питній воді заліза порушується процес кровотворення, виникає цукровий діабет. Класу небезпечності заліза – III, тому надлишок заліза у питній воді є небезпечним. Вода є безпечною коли вміст заліза у досліджуваній воді становить 0,007 мг/л, при ГДК 0,3 мг/л.

Марганець (Mn) у природних водах присутній в формах, що залежать від окиснюваності води, та вмісту у ній кисню і величини рН. Вміст заліза (Fe) та марганцю (Mn) в природних водах не перевищує декількох десятків мг/дм³, в шахтних водах може досягати декількох сотень мг/дм³ і більше. Утримання мікроелементів в водному середовищі визначається мінералами вихідних порід. В Україні є потужний запас марганцевих руд, та Україна займає друге місце у світі по запасам марганцю (Mn). В Україні знаходиться найбільший в світі Нікопольський марганцевий басейн. Великі запаси марганцевої руди, що містить марганець (Mn), обумовлюють присутність марганцю (Mn) у більшій частині вод країни. Також джерелом надходження (Mn) марганцю в воду є стічні води промисловості, шахтні води та сільськогосподарські добрива гірничодобувної промисловості [7].

За даними ВООЗ ГДК марганцю (Mn) в питній воді становить 0,1 мг/дм³. Згідно ДСТУ 7525-2014 ГДК для сполук марганцю (Mn) в питній воді не повинно перевищувати 0,05 мг/дм³. Велика кількість виробництв, таких як енергетика, електроніка, харчова галузь та багато інших ставлять вимоги ще більш жорсткі. В Україні перевищення норм вмісту сполук марганцю (Mn) у джерелах питного водопостачання виявлено у водозаборах 9 областей.

1.2 Вплив на живі організми сполук заліза та марганцю

Залізо (Fe) відноситься до більш поширених елементів у навколишньому середовищі та входить до складу багатьох мінералів, що утворюють поклади залізних руд і зустрічається у вигляді самородків. Залізо (Fe) завжди присутнє у складі природних вод в різних формах, що визначаються відновним потенціалом

(Eh) і показником активної реакції (pH) водного середовища. В двовалентному вигляді залізо Fe (II) знаходиться тільки при низьких pH. В підземних водах за підвищеної концентрації вугільної кислоти та відсутності кисню – в формі гідрокарбонатів закисного заліза; якщо підземні води виходять на поверхню, гідрокарбонат закисного заліза гідролізується в малорозчинний гідроксид Fe(II), який окислюється в гідроксид Fe (III). В вигляді Fe (OH)₃ залізо існує при pH = 8. Підвищений вміст заліза в вигляді комплексних сполук з солями гумінових кислот спостерігається у болотних водах. Важливою є біологічна роль Fe. В клітинах живих організмів залізо (Fe) зберігається у вигляді метал-протеїнів, так як вільний (Fe) зв'язується із багатьма хімічними речовинами клітини та може каталізувати процес утворення токсичних вільних радикалів. У грибів, рослин та тварин залізо (Fe) входить до складу гемного комплексу [8].

Гем є важливою складовою частиною цитохромних білків, що відіграють роль посередників в окисно-відновлювальних реакціях і забезпечують тканинне дихання, та білків, що переносять кисень гемоглобіну, що забезпечує транспорт кисню у кров'яному руслі, та міоглобіну, що запасує кисень в зв'язаному стані. Органічні комплекси заліза (Fe) беруть участь в перенесенні електронів при фотосинтезі в рослинах. За його (Fe) дефіциту розвивається хлороз. Іони заліза (Fe) і його неорганічні сполуки впливають на окисно-відновлювальні реакції в залізо-сіркових кластерах багатьох ензимів, таких як монооксигенази метану, нітрогенази що окислює метан до метанолу, рибонуклеотидредуктази, яка відновлює рибозу до дезоксирибози, гемеритринів, що відповідають за транспортування та фіксацію кисню у морських хребетних і кислотної фосфатази, яка каталізує гідроліз ефірів фосфору. Фізіологічна функція заліза (Fe) базується на здатності утворювати комплексні сполуки з молекулами простих речовин - сіркою, киснем, а також з

нітроген-, оксиген-, сульфуро-, селеновмісними лігандами. При надмірному вмісті в воді або за умов надходження значної кількості заліза (Fe) в організм гідробіонтів залізо (Fe) має токсичну дію. Наявність окисного заліза (Fe) в водному середовищі супроводжується зв'язуванням кисню і утворенням закисного заліза (Fe), тому формується кисневий дефіцит і гідробіонти гинуть від задухи. Нерозчинні гідроксиди заліза (Fe) осідають на поверхні зябер риб і ракоподібних, що блокує дихання. Хлориди та сульфати заліза (Fe) порушують обмінні процеси в організмі риб і викликають їх загибель. Вода за завищеного утримання залізовмісних сполук чи іонів заліза (Fe) непридатна для інкубації ікри, так як викликає значну елімінацію ембріонів. До вмісту заліза (Fe) в воді чутливий зоопланктон, зообентос та фітопланктон. Джерелами забруднення водойм залізом (Fe) є процеси викидів і стоків металургійних металообробних та переробних підприємств, хімічної, медичної, фармакологічної, нафтопереробної, машинобудівної та текстильної промисловості, вивітрювання та вилуговування залізовмісних гірських порід. Забруднюють середовище продукти корозії залізних конструкцій, викиди транспорту і т.д. ГДК заліза (Fe) для водойм складає 0,3 мг/л, для рибозоведення – 0,1 мг/л.

Марганець (Mn) у вільному вигляді в природі не зустрічається, він входить в склад різноманітних мінералів, переважно у вигляді оксидів. В природні води марганець (Mn) надходить в результаті вилуговування залізомарганцевих руд, значна кількість марганцю (Mn) утворюється у процесі розкладання відмерлих залишків рослин та тварин, в основному це стосується синьо-зелених та діатомових водоростей - вищої водяної рослинності. Джерелами забруднення водойм марганцем (Mn) виступають атмосферні викиди і стічні води марганцевих збагачувальних фабрик, металургійних заводів, шахтні води марганцевих рудників, підприємств хімічної промисловості [9].

Марганець (Mn) є елементом високої біологічної активності, бере участь в обмінних процесах азотного циклу та синтезі жирних кислот. Для водоростей і вищої водяної рослинності марганець (Mn) відіграє важливу роль в утилізації діоксиду вуглецю, для тваринних організмів відіграє важливу роль в утворенні

кісткової, сполучної і кровотворної тканин. Активно впливає на ріст та розвиток живих організмів.

Марганець (Mn) надто розсіяний у гірських та пластових породах, вимивається водою, попадає у підземні води та артезіанські води.

В біосфері, марганець (Mn), енергійно мігрує в відновних умовах та малорухливий в окиснювальному середовищі.

Марганець (Mn) відноситься до помірно токсичних елементів і виступає антагоністом алюмінію та міді, марганець (Mn) є окисником пероксидних радикалів, котрі викликають злоякісні пухлини. Проте за підвищеного вмісту у навколишньому середовищі марганець (Mn) викликає отруєння гідробіонтів, здатен до акумуляції у тканинах і органах гідробіонтів, найчастіше у печінці, нирках і гонадах, може спричинити загибель. Токсична дія марганцю (Mn) проявляється для рослин в порушенні азотистого обміну і синтезу білків; для тварин проявляється у блокуванні діяльності ЦНС, порушенні обміну вітамінів (у першу чергу B1), діяльності органів кровотворення та кровообігу. Марганець (Mn) має гонадотоксичну дію та характерний мутагенний вплив на гідробіонтів. ГДК для MnO_2 складає 10 мг/л; для $MnCl_2$ – 1 мг/л.

1.3 Традиційні методи видалення заліза (Fe) з природних вод

Залізо в природних водах зустрічається у вигляді дво- і тривалентних іонів (Fe (II), Fe (III)), також у формі органічних та неорганічних сполук, які знаходяться в колоїдному стані або в вигляді тонкодисперсних суспензій (органічних комплексів, гідроксидів, сульфідів і ін.). У поверхневих водах залізо (Fe) міститься в основному в органічних комплексах (гумати), та в вигляді колоїдних і тонкодисперсних суспензій. В підземних водах, при відсутності розчиненого кисню, таке залізо (Fe) звичайно знаходиться у вигляді двовалентних іонів Fe (II) [10].

Діаграми стану системи метал – вода побудував Бельгійський учений Пурбе в координатах електродний потенціал – рН. Діаграми Пурбе дозволяють оцінити

можливість протікання процесу корозії для кожного технічно важливого металу. В цих діаграмах визначаються три рівноваги в системі метал – вода.

Діаграма Пурбе, яка відображає становище системи залізо - вода (Fe- H₂O) в координатах окислювально-відновний потенціал Eh - значення рН, наведено на рисунку 2.

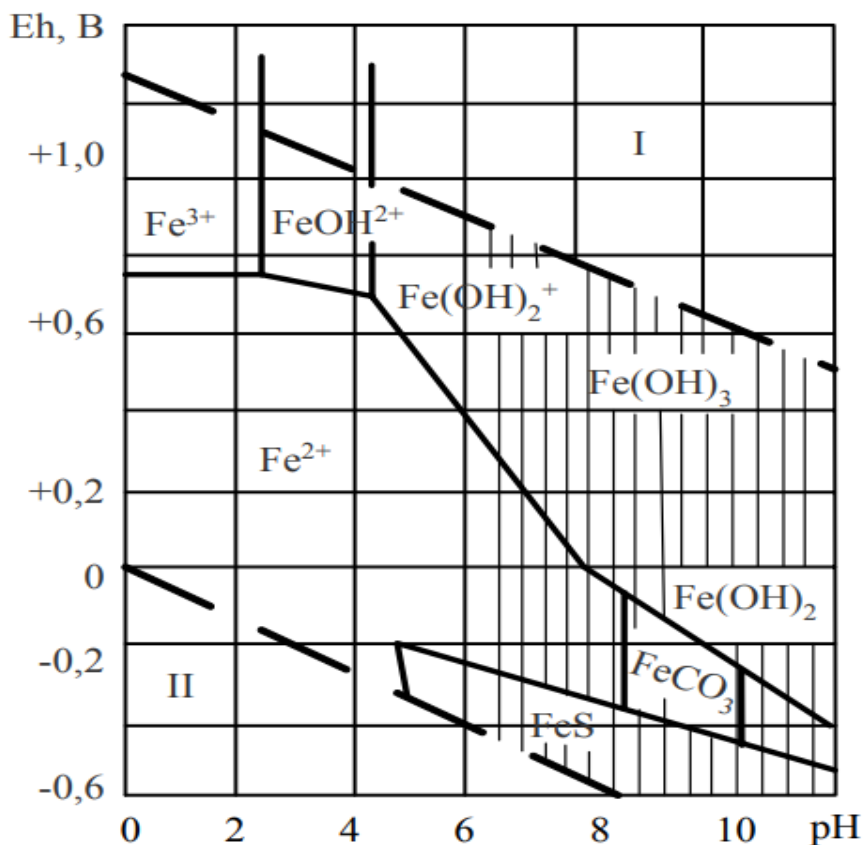


Рисунок 2 – Стан системи залізо-вода в координатах окислювально-відновний потенціал Eh - значення рН (Діаграма Пурбе).

Вертикальними прямими вказані значення, що встановлюється в системі, рН гідратуутворення при рівновазі.

При значеннях рН<-0,2 і наявності у воді сульфідів, як видно з діаграми, може виділятися чорний осад FeS. При рН>8,4 у відновному середовищі, в присутності карбонатів та можливо виділення карбонату, а при рН>10,3 - гідроксиду заліза Fe (II).

За наявності каталізаторів, розчинених в оброблюваній воді іонів міді (Cu), марганцю (Mn) і іонів фосфату (PO₄³⁻), а також при контакті її з оксидами

марганцю (Mn) або з випавшим гідроксидом заліза Fe (III) швидкість окислення заліза Fe (II) киснем значно зростає. З підвищенням значення рН середовища час, який витрачається на окиснення сполук заліза Fe (II), істотно зменшується. Окислення заліза (II) киснем повітря відбувається за реакцією

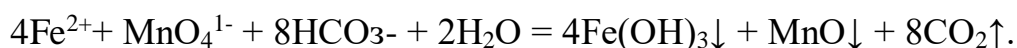


На окиснення 1 мг заліза Fe (II) витрачається 0,143 мг розчиненого в воді кисню; лужність води в такому разі знижується на 0,036 мг-екв/дм³. Швидкість окиснення сполук заліза Fe (II) значно збільшується при хлоруванні води. Сполуки заліза Fe (II) в присутності гідрокарбонатів природних вод повністю гідролізують за наступною реакцією



На окиснення 1 мг сполук заліза Fe (II) витрачається 0,64 мг хлору; лужність води при цьому зменшується на 0,018 мг-екв/дм³.

При обробці води перманганатом калію (KMnO₄) реакція окиснення та подальшого гідролізу відбувається відповідно до рівняння



На окислення 1 мг заліза Fe (II) витрачається 0,71 мг перманганату калію (KMnO₄); лужність води в такому разі зменшується на 0,036 мг-екв/дм³.

Метод видалення заліза обирають залежно від хімічного складу води, ступеня видалення заліза, продуктивності станції, технологічних випробувань. Найчастіше для видалення заліза використовують безреагентний метод, оскільки він простіший та дешевший. Процес видалення заліза полягає в наступному: в аераційному пристрої воду насичують киснем, при цьому видаляється вугільна кислота, окиснюється залізо. Далі воду відстоюють у резервуарах та фільтрують, в

результаті видаляються утворені пластівці гідроксиду заліза (III) $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Якщо процес видалення заліза проводиться безреагентним методом погано, то застосовують реагентний метод. Для цього в вихідну воду додають окиснювачі: вапно, хлор, соду, перманганат калію. Видалення заліза поверхневих вод, проводиться в основному реагентним способом разом з знебарвленням та проясненням.

Методи видалення заліза з природних вод можна звести в дві основні групи: безреагентні (фізичні) й реагентні.

Безреагентні методи: спрощена аерація з подальшим фільтруванням; аерація з подальшим відстоюванням і фільтруванням; фільтрування на каркасних фільтрах; електрокоагуляція; “суха” фільтрація; електрокоагуляція; подвійна аерація, обробка в шарі завислого осаду і фільтрування; фільтрування в підземних умовах з попередньою подачею у пласт окисленої води або повітря.

Спрощена аерація.

На сьогодні для видалення заліза (Fe) підземних вод більш розповсюджений метод зрошення вихідної води киснем шляхом спрощеної аерації - при падінні дрібних крапель води з висоти не менше 0,5 м. Але згідно 10, п.21.4-21.6 [11, 12] цей метод можна застосовувати при наступних показниках якості вихідної води: рН - не менше ніж 6,8; лужність - більше ніж 2 ммоль/дм³ або $(1 + \text{Fe}^{2+}/28)$ ммоль/дм³ перманганатна окиснюваність - не більше ніж $(0,15 \text{Fe}^{2+} + 3)$ мгО/дм³; окисно-відновлений потенціал більше ніж 100 мВ; вміст сполук заліза (Fe), загального - до 10 мг/дм³, у тому числі двовалентного (Fe^{2+}) не менше ніж 70 %; вміст сірководню не більше ніж 0,5 мг/дм³; вміст амонію не більше ніж 1,5 мг/дм³; лужність - більше ніж 2 ммоль/дм³ або $(1 + \text{Fe}^{2+}/28)$ ммоль/дм³ перманганатна окиснюваність - не більше ніж $(0,15 \text{Fe}^{2+} + 3)$ мг О/дм³; вміст метану не більше ніж 0,5 мг/дм³.

Якщо хоча одна з цих умов не витримується, то потрібно здійснити попередню аерацію води з додаванням в неї необхідних реагентів (хлор, окисдантний газ, гіпохлорит натрію, перманганат калію).

Спрощену аерацію потрібно проводити дією води в вхідну камеру, при цьому висота виливу над рівнем води повинна бути в межах від 0,5 м до 0,6 м з подальшою подачею по трубопроводах на відкриті фільтри або безпосередньо в канал центральний відкритих фільтрів. При застосуванні напірних фільтрів повітря слід вводити в трубопровід подачі води на фільтри (витрата повітря 2 дм³ на 1 г закисного заліза Fe).

При вмісті у вихідній воді вільної вуглекислоти (CO₂) більше 40 мг/дм³ та сірководню (H₂S) більше 0,5 мг/дм³ слід перед напірними фільтрами встановити проміжну ємність з вільним виливом в неї води без введення повітря в трубопровід.

Аерацію проводять на спеціальних апаратах-аераторах, введення реагентів-окиснювачів слід приймати, якщо потрібно видалити більшу кількість заліза (Fe) і підвищити рН води. Конструкцію та розрахункові параметри аераторів приймають аналогічно дегазаторам

Аерація з подальшим відстоюванням і фільтруванням.

Кращий ефект механічної очистки стічних вод проводиться напрямом інтенсифікації гравітаційного відстоювання, тобто біокоагуляцією, преаерацією з використанням хімічного підсилення процесів утворення агрегатів завдяки використанню флокулянтів і коагулянтів, висвітленням в підвішеному шарі (на відстійниках-освітлювачах) або в тонкому шарі (тонкошарових відстійниках), та за допомогою гідроциклонів [13].

Фільтрування це останній етап прояснення води, він проводиться після попереднього прояснення у відстійниках або прояснювачах.

Процес фільтрування полягає в пропусканні води через шар фільтруючого дрібнозернистого матеріалу (штучного матеріалу, дробленого антрациту, річкового або кар'єрного піску). Фільтрування затримує найменші завислі та колоїдні частинки з води в пористому робочому елементі з витрачанням великої кількості енергії (вимагається великий напір). Частинки затримуються на поверхні пористого елемента (плівкове фільтрування) та в товщі (об'ємне фільтрування). Особливі гідравлічні показники в цьому процесі: швидкість фільтрування, м/год.

(витрати води в м^3 /год., що пройшли через один м^2 площі фільтра); інтенсивність промивки, $\text{л}/\text{см}^2$ (витрати води в $\text{л}/\text{с}$, що промивають один м^2 площі фільтра).

“Суха” фільтрація.

Якщо вміст заліза Fe (II) карбонату і гідрогенкарбонату не перевищує $6 \text{ мг}/\text{дм}^3$, то використовують метод “сухої” фільтрації, він полягає у фільтруванні повітряно-водяної суміші через плаваюче зернисте фільтрувальне завантаження

під вакуумом, чи подавання під тиском великої кількості повітря з подальшим його відсмоктуванням. Рух при цьому повітряно-водяної суміші в каналах пор завантаження має турбулентний режим, що є завихреннями і протитоками, які підвищують молекулярний контакт води з поверхнею зерен контактної маси та прискорюють процеси окиснення. Утворена на фільтрі дегідратована плівка містить гетит, сидерит, гематит, магнетит. Ця плівка щільніша ніж заліза Fe (III) гідроксид та має об’єм у 3 -6 разів менший, тому тривалість фільтроциклу коливається від місяця до року. Процес фільтрації характеризується мінімальною тривалістю отримання активної адсорбційної плівки (від 20 хвилин до 1–2 годин), твердості фільтрату, деяким підвищенням рН, високою грязеємністю завантаження та відсутністю промивних вод. Недоліком процесу “Сухої” фільтрації є великі витрати енергії на подачу повітря, перевагою процесу “Сухої” фільтрації є зменшення витрати води на промивання.

Апарат для знезалізнення води методом “сухої” фільтрації, складається з напірних освітлювальних фільтрів, компресора і ресивера.

Фільтри каркасні (патронні).

Ефективного знезалізнення води можна досягти патронними фільтрами.

За вмісту заліза Fe (II) карбонату і гідроген карбонату до $6 \text{ мг}/\text{дм}^3$ та продуктивності до $1000 \text{ м}^3/\text{добу}$ використовують патронні фільтри, вони є різновидом наливних фільтрів.

Підняту із свердловини підземну воду, вводять повітря щоб розчинити кисень, надлишок якого вилучають у відділювачі повітря перед фільтром.

Збагачену киснем воду подають у фільтр, де відбувається окиснення і гідроліз сполук феруму. Під час протікання води через шар заліза Fe (III) гідроксиду, що попередньо утворив наливний шар на підтримуючій перегородці (сітчастому, керамічному або щілинному фільтрі), процеси окиснення і остаточного вилучення феруму завершуються [14].

Патронні фільтри використовують в трьох - чотирьох циклах видалення заліза Fe, а потім замінюють новими. Перевагою патронних фільтрів - тривала експлуатація без промивання протягом 35–125 діб та компактність.

Схема патронного фільтра наведено на рисунку 3.

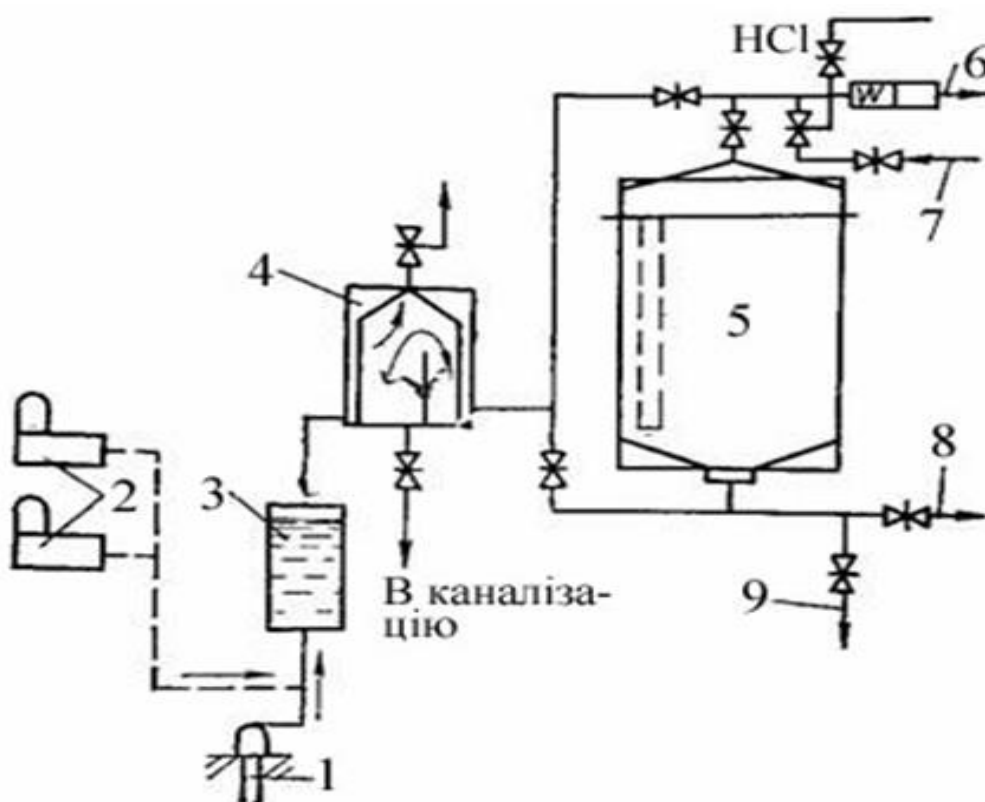


Рисунок 3 - Схема каркасного фільтра.

Видалення заліза (Fe) фільтруванням у підземних умовах ґрунтується на створенні у водоносному горизонті “зони осадження” з сполук заліза (Fe), через яку протікатиме підземна вода. “Зона осадження” отримується під час надходження насиченої киснем води в підземний водоносний шар однією або

декількома допоміжними свердловинами. Водовмісні породи насичуються киснем та під час проходження через них підземної води, що відкачується через робочу

свердловину, яка розташована на деякій відстані від допоміжних, залізо (Fe) окиснюється, утворюючи плівку, яка містить залізо Fe^{2+} , Fe^{3+} та залізобактерії *Leptothrix* і *Gallionella*.

Бактерії істотно прискорюють окиснення, покращують видалення сполук заліза (Fe) зі свердловинних вод. Цей метод економічно доцільно використовувати, якщо: лужність $\geq 1,3$ мг-екв/дм³; рН $\geq 6,8$; вміст заліза (Fe) у воді до 7 мг/дм³; окиснюваність ≤ 6 мгО₂/дм³; дебит одної свердловини до 800 м³ /добу.

Електрокоагуляція.

Для знезалізнення невеликих кількостей води з вмістом сполук заліза (Fe) понад 10 мг/дм³ радять використовувати метод електрокоагуляції, цей метод полягає в пропусканні води між алюмінієвими або сталевими пластинами. Метал аноду розчиняється і в воду переходять іони Алюмінію (Al) або феруму (Fe), які коагулюють і утворюють пластівці алюмінію (Al) або заліза (Fe) гідроксиди, на поверхні яких адсорбуються домішки води, і зокрема сполуки феруму (Fe). Метод ефективний, но вимагає постійного технологічного контролю за процесом, та є енергозатратним. При використанні сталевих електродів зменшується прозорість води та збільшується кольоровість, також при застосуванні алюмінієвих електродів вноситься додатковий забрудник – алюміній. Цей метод витратний, затрати на спорудження технологічної лінії очистки та експлуатаційні затрати на електроенергію, небезпека роботи зі струмом.

Аераційні методи найпростіші, найдоступніші і найдешевші. Тому, подачу кисню, для інтенсифікації окиснення, варто здійснювати перемішуванням - барботуванням або ежекцією в потік води (для котеджів) та диспергуванням води для станцій знезалізнення.

Фільтрувальний матеріал це найрізноманітніше зернисте завантаження природного та синтетичного походження. На сьогодні визначним є піщане

завантаження, гранітний щебінь, антрацит, магнетитові кварцити, кліноптилоліт, гранодіорит, мінерал глауконіт, цеоліт закарпатського походження, щебінь

гірських порід, шлаки. Щебінь з гранодіориту збільшує фільтроцикл. Глауконіт, кліноптиоліт мають іонообмінні властивості, але характеризуються низькою обмінною ємністю. Для інтенсифікації видалення заліза (Fe) та марганцю (Mn) з води і пониження корозійної активності підвищують лужність води, застосовуючи такі матеріали, як мармурова крихта, доломіт, брусит. Засипки повинні мати механічну та хімічну стійкість, та пройти санітарно-гігієнічні та технологічні випробування.

Реагентні методи: напірна флотація з вапнуванням і подальшим фільтруванням; спрощена аерація, окислення; вапнування, відстоювання в тонкошаровому відстійнику; аерація, окислення, вапнування, коагуляція, флокулювання з подальшим відстоюванням або обробкою в шарі завислого осаду і фільтруванням; напірна флотація з вапнуванням і подальшим фільтруванням; фільтрування через модифіковане завантаження; катіонування.

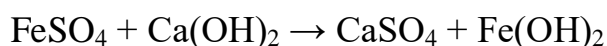
При знезалізненні та деманганациї підземних вод найчастіше застосовують аерування, поверхневих вод застосовують коагуляцію сульфатом алюмінію з попереднім хлоруванням, вапнуванням і відстоюванням.

Поверхневі води знезалізнують при одночасному освітленні і знебварвленні. Залізо, яке знаходиться в воді в вигляді тонкодисперсних суспензій, колоїдів, комплексних органічних сполук, видаляється обробкою води коагулянтами (хлоридом заліза Fe (III), сульфатом алюмінію, змішаним коагулянтом). Для руйнування комплексних органічних сполук заліза (Fe) воду обробляють перманганатом калію (KMnO₄), хлором, озоном. При застосуванні залізних коагулянтів забезпечується повніше видалення заліза (Fe) з води в результаті активної адсорбції іонів заліза (Fe) на пластівцях Fe(OH)₃. Норма адсорбції іонів заліза (Fe) як у разі застосування залізних, так і алюмінієвих

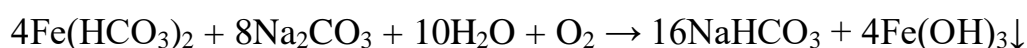
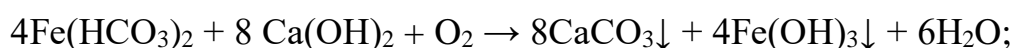
коагулянтів знаходиться в інтервалі значень рН води 5,7-7,5. Доза коагулянта встановлюється експериментально.

В основі реагентного видалення заліза (Fe) з води знаходяться наступні процеси: забезпечення умов для гідролізу солей заліза (Fe) та утворення пластівців гідроксиду заліза; розкладання комплексних органічних сполук заліза (Fe) за допомогою окислювачів або при підвищенні рН; виділення в осад суспензії, яка утворилася, або відділення її від води шляхом фільтрування через зернисті матеріали; укрупнення молекул шляхом коагуляції і флокулювання.

Для видалення сульфату заліза Fe (II) застосовують вапнування. Додане вапно реагує спочатку з сульфатом заліза (II):

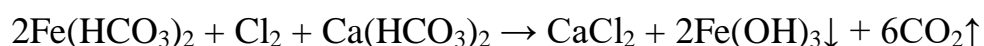


Гідроксид заліза Fe (II), який утворюється, окиснюється в Fe(OH)₃. При аерації води та обробці вапном чи содою процеси, які відбуваються, описуються наступними реакціями:



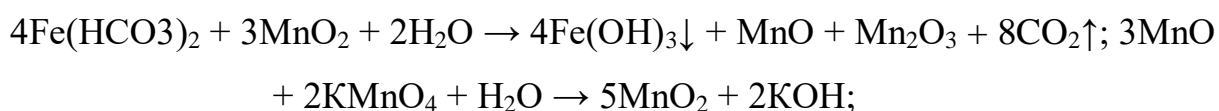
Якщо кількості кисню, недостатня для окиснення, то одночасно з вапнуванням проводять хлорування або аерування води.

При застосуванні хлору, хлорного вапна вільний хлор окислює залізо Fe (II), далі протікає процес гідролізу та утворення осаду гідроксиду заліза (Fe)



Рівняння застосування хлору, хлорного вапна вільного хлору, що окиснює залізо Fe (II), та протікання процесу гідролізу та утворення осаду гідроксиду заліза (Fe) наведено вище.

На окиснення 1 мг заліза (Fe) витрачається 0,64 мг хлору. Реакція протікає протягом 3-11 хв. При амонійних солях, які зв'язують хлор в хлораміни, швидкість окислення заліза (Fe) знижується. Процес окислення заліза Fe (II) вищими оксидами марганцю (Mn), які відновлюються до нижчих ступенів окиснення, далі знов окиснюються розчиненим в воді киснем, відповідає рівнянню



При використанні перманганату калію (KMnO_4) здійснюється утворення пластівців осаду гідроксиду марганцю (Mn), він каталітично прискорює окиснення заліза (Fe):



Спрощена аерація, окислення, фільтрування.

Якщо процес видалення заліза (Fe) безреагентним методом відбувається погано, то застосовують реагентний метод, в вихідну воду додають окиснювачі: вапно, хлор, соду, перманганат калію [15].

Відстоювання в тонкошаровому відстійнику, вапнування, фільтрування рекомендується для видалення сірчаноокислого заліза (FeSO_4) і в тих випадках, коли вихідна вода містить сірководень (H_2S), при низькій лужності або високій окиснюваності води, при загальному вмісті заліза понад 23 мг/дм³.

Аерація, вапнування, окиснення, коагуляція, флокулювання з відстоюванням чи обробкою в шарі завислого осаду та фільтрування використовується при вмісті заліза (Fe) понад 29 мг/дм³, високій окиснюваності води – більше 20 мг O²/дм³ та наявності сірководня в концентрації більш 1 мг/дм³. Цей ряд методів обробки води визначає руйнування залізоорганічних сполук та подальшого гідролізу і коагуляції сполук заліза (Fe) з подальшим розділенням їх від води. При цьому видаляється вільна вуглекислота та сірководень при аерації води. Вапнування підвищує лужність і рН води, створюючи сприятливі умови для окиснення, гідролізу і коагуляції заліза (Fe).

Розчиненого в воді кисню є недостатньо для руйнування залізоорганічних комплексів та окиснення заліза (Fe). Після аерації в воду вводять сильний окиснювач. Для інтенсифікації процесу утворення пластівців гідроксиду заліза воду обробляють сульфатом алюмінію і флокулянтами. Основна частина пластівців гідроксиду заліза Fe(OH)₃ витягується з води у відстійниках або освітлювачах із завислим осадом. Дрібні пластівці Fe(OH)₃, які залишилися, затримуються в товщі зернистого фільтрувального завантаження при фільтруванні води.

Фільтрування через модифіковане завантаження. У деяких випадках для швидкого окиснення заліза Fe (II), навіть при низьких значеннях рН, застосовують каталізатори. В якості каталізаторів використовують роздроблений піролюзит, (пісок, покритий плівкою оксидів марганцю, що утворюються в результаті розкладання 1%-ного розчину перманганату калію (KMnO₄), підлуженого до рН=8,5-9 водним розчином аміаку і сульфовугілля, покриті плівкою оксидів марганцю. Для отримання останнього сульфовугілля обробляють 10%-ним розчином MnCl₂, а потім через шар Mn-катіоніту, що утворився, фільтрують 1%-ний розчин KMnO₄. Калій витісняє марганець, що окиснюється та осідає на поверхні вугілля, у вигляді плівки оксидів марганцю. У цих випадках для окиснення заліза Fe (II) вода майже повинна фільтруватися із швидкістю 10 м/год. через шар каталізатора завтовшки 1000 мм. катіонування. Видалення заліза Fe з

води катіонуванням можливо застосовувати одночасного видалення солей заліза і солей, які обумовлюють твердість та коли в оброблюваній воді відсутній кисень.

1.4 Традиційні методи видалення марганцю (Mn) з природних вод

Манган (Mn), як і залізо (Fe), в підземних водах зустрічається у формі двовалентних солей, а в поверхневих водах зустрічається в формі органічних комплексних колоїдів, сполук та тонкодисперсної зависі. У питній воді мангану повинно бути не більше 0,1 мг/дм³ згідно законодавству. Видалення марганцю з води передбачає його видалення безреагентним або реагентним методами. При цьому слід перевести двовалентний манган Mn (II) у тривалентний Mn (III) або чотиривалентний Mn (IV), який утворює малорозчинні. Безреагентний метод використовується, при достатньо високих значеннях рН і може досягатися: вакуумно-ежекційним аеруванням із наступним фільтруванням; глибокою аерацією з наступним відстоюванням і фільтруванням; сорбцією на свіжоутвореному гідроксиді заліза; використанням методу "Віредокс" одночасно зі знезалізненням; біохімічному окисленні в зернистій засипці.

Реагентний метод видалення мангану (Mn) з води передбачає окиснення мангану озоном, перманганатом калію KMnO_4 , хлором із наступним фільтруванням крізь фільтрувальне зернисте завантаження для утримання продуктів окиснення.

Метод глибокої аерації мангану (Mn) з наступним відстоюванням і фільтруванням використовується після видалення вільної вуглекислоти вода відповідає рН не менше 8,5. У практиці вода не відповідає рН менше 8,5 тому підлогування води проводять обробкою вапном або содою. Обробляють воду таким чином: її підкиснюють, при цьому відбувається випадання карбонату кальцію й гідроксиду магнею. Це є складним процесом і дорогим [16, 17].

Вакуумно-ежекційний метод. Над поверхнею швидкого фільтра, знаходиться вакуумно-ежекційні апарати, що розбризкують воду у вигляді краплин. Апарат становить два-три послідовних ежектори, вакуум за ходом води

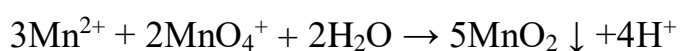
зменшується, що забезпечує видалення вільної кислоти та видалення через отвори кисню та насичення ним води.

Метод "Віредокс" та сорбція на свіжоутвореному гідроксиді заліза $\text{Fe}(\text{OH})_3$ передбачає затримання мангану (Mn) піском одночасно зі знезалізненням води. При біохімічному методі проводиться заселення в зерна засипки фільтруючого завантаження Mn-споживаючих бактерій – *Bacteria manganicus*, *Metallogenium persopatum*. Висота шару фільтруючого завантаження призначається 1,5 м, крупність зерен – 1-4 мм. Бактерії споживають манган (Mn), а бактерії, що відмирають створюють на зернах завантаження біомасу. Ця біомаса на зернах завантаження вміщує оксиди мангану і є каталізатором. Швидкість фільтрування приймається 22-35 м/год.

Вибір методів видалення на спорудах водопідготовки сполук марганцю (Mn) концентрації яких перевищують встановлені ДСанПіН 2.2.4-171 граничнодопустимі санітарно-хімічні показники (ГСХП) безпечності до якості питної води, та підбір реагентів, визначення параметрів технологічного процесу, потрібно здійснювати на основі результатів досліджень, дослідження слід виконувати безпосередньо на воді джерела водопостачання [10].

Для видалення з води сполук марганцю (Mn) слід використовувати методи: - аерація з підлуженням; фільтрування через каталітичне завантаження на основі діоксиду марганцю (марганцевий концентрат, піролюзит, та інші); окиснення із застосуванням перманганату калію, хлорвмісних реагентів, озону та подальшим фільтруванням; коагулювання з підлужуванням та біохімічне окиснення.

Під час деманганування реагентним методом частіше використовують перманганат калію (KMnO_4). Перманганат калію (KMnO_4) окиснює двовалентний манган:



На окиснення 1 мг двовалентного марганцю Mn (II) витрачається 1,88 мг перманганату калію (KMnO₄) і при цьому утворюється дисперсний осад MnO₂·2H₂O або Mn(OH)₄. При видаленні мангану (Mn) з підземних вод розчин перманганату (KMnO₄) дозують у воду насосом-дозатором у трубопровід, далі фільтрують воду через пісок діаметром зерен 0,5-2,5 мм, товщиною шару 0,75-2 м. Так як перманганат калію (KMnO₄) погано розчиняється у воді, тому її підігрівають до 40-60 °С, при цьому концентрація розчину приймається 1-3%. При видаленні поверхневих вод а схемах прояснення та знебарвлення води перманганат калію (KMnO₄) вводять на станції першого підйому або за 5-11 хв до вводу коагулянтів.

Видаляють манган (Mn) після аерування води фільтруванням при наявності каталізаторів. Фільтр завантажується подрібненим піролюзитом, тобто піском попередньо обробленим (модифікованим) розчином з 1-3 мг/дм³ перманганату калію (KMnO₄).

Слід зазначити, що найповніше манган (Mn) видаляється при окисненні озоном, складність приготування озону та велика його собівартість обмежують використання цього методу. При окисненні мангану (Mn) хлором рН води повинно бути 8-8,5. Манган (Mn) видаляється також і при Na-катіонуванні за видалення інших катіонів.

Методи видалення мангану (Mn) з води заснована на окисненні присутнього у воді іону Mn²⁺ до Mn³⁺ і Mn⁴⁺, які утворюють гідроксиди, розчинність яких при рН>7 менше 0,01 мг/дм³. Видалити з води марганець можна такими методами: аерацією з підлужуванням; обробкою води перманганатом калію (KMnO₄); окисненням озоном, хлором або оксидом хлору (IV); коагуляцією з підлужуванням; фільтруванням через грубозернистий пісок або катіоніт; біохімічним окисленням.

Очистку артезіанської та пластової води від іонів заліза (Fe) та мангану (Mn) можливо здійснювати в одну стадію, але в такому разі витрата модифікованого сорбента-каталізатора зростає настільки, що його використання стає недоцільним.

Перманганат калію (KMnO₄) окиснює марганець Mn (II) до оксиду марганцю Mn (IV)



На окислення 1 мг марганцю Mn (II) витрачається 1,88 мг перманганату калію (KMnO₄). Дисперсний осад MnO₂ · 2H₂O або Mn(OH)₄, що утворюється, характеризується великою питомою поверхнею і є ефективним сорбентом.

Видалення марганцю перманганатом калію (KMnO₄) з поверхневих вод відбувається на фільтрувальних станціях сумісно з іншими методами обробки води (хлорування, коагуляція, фільтрування, та ін.). Розчин перманганату калію (KMnO₄) вносять в воду в трубопровід до коагуляції.

Для видалення марганцю (Mn) з підземних вод застосовують напірні фільтри, завантажені на висоту 1,2 м піском з крупністю зерен 1-3 мм. Розчин перманганату калію (KMnO₄) в цьому випадку подають насосами-дозаторами в трубопровід перед фільтрами, що забезпечує швидке і повне змішування розчину перманганату калію (KMnO₄) з водою.

Час фільтроциклу при обробці підземних вод можна продовжити введенням у воду одночасно з перманганатом калію 3-4 г/м³ активованої кремнієвої кислоти, це дозволяє отримати крупніші пластівці оксидів мангану, що повільніше проникають у фільтруюче завантаження.

Очистити воду від марганцю (Mn) перманганатом калію (KMnO₄) можна на 95-99%.

Аерацією з підвищенням рН марганець (Mn) видаляють з підземних вод. Метод заснований на видаленні з води вільної вугільної кислоти (H₂CO₃) і насиченні киснем. При аерації води іони марганцю Mn²⁺ окиснюються в Mn³⁺ і Mn⁴⁺. Mn³⁺ і Mn⁴⁺ випадають в осад у вигляді гідроксидів мангану (Mn).

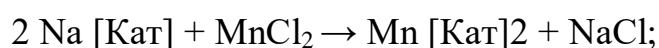
Для повного видалення марганцю (Mn) воду необхідно підлужувати до рН>9,5-10. Осад, виділяється в відстійниках, освітлювачах та фільтрах. Для видалення марганцю (Mn) з поверхневих вод, води піддають обробці сульфатом алюмінію Al₂(SO₄)₃ і вапном, рН підвищують до 9,5-10,5. Оскільки частинки

гідроксиду марганцю, поступають на фільтри після відстійників або освітлювачів, можуть потрапляти на велику глибину, тому висоту шару піску в фільтрах приймають не менше 1,5 м.

Окиснення сполук Mn (II) у Mn (IV) прискорюється в присутності вищих оксидів марганцю – каталізаторів, що спостерігається при фільтруванні аерованої води через фільтрувальне завантаження роздробленим піролюзитом $MnO_2 \cdot xH_2O$. Утворення плівки $Mn(OH)_4$ - каталізатора на поверхні зерен піску під час його підготовки до роботи спонукається введенням в воду 1-3 мг/дм³ перманганату калію ($KMnO_4$), який подається на фільтр.

Контакт аерованої води з каталізатором прискорює ступінь видалення з води марганцю (Mn), особливо при більших значеннях рН. Воду підлужують в тому випадку, коли одночасно з видаленням марганцю (Mn) потрібне її пом'якшення вапном або вапном і содою. Залишковий вміст марганцю (Mn) в очищеній воді не перевищує 0,05-0,10 мг/дм³.

Іони марганцю Mn^{2+} можуть бути видалені з води Na-катионітовими фільтрами. Марганцевий катіоніт отримують модефікацією будь-якого катіоніту в Na^+ формі, пропускаючи по черзі розчини хлориду марганцю Mn (II) і перманганату калію ($KMnO_4$):



де Me^+ - катіон Na^+ або K^+

З рівнянь реакцій видно, що марганець Mn (II) окиснюється перманганатом калію ($KMnO_4$) до оксиду марганцю Mn (IV), який осідає на поверхні зерен катіоніту у вигляді плівки.

Більш марганець видаляється при озонуванні води. В результаті окиснення утворюється оксид марганцю Mn (IV) малорозчинний, і він виділяється з води при фільтруванні останньої через зернисте завантаження.

При $pH > 4$ марганець Mn (II) досить швидко окиснюється хлором. Якщо у воді присутні аміак і амонійні солі, доза хлору повинна забезпечувати окиснення хлорамінів і марганцю Mn. Для повного окиснення хлорамінів необхідно вводити близько 6 мг Cl_2 /мг аміаку, який міститься в воді, і, крім того, 1,3 мг хлору на окиснення 1 мг Mn^{2+} у Mn^{3+} .

Оксид хлору (IV) і озон окислюють марганець Mn (II) при pH води рівному 6,5-7,0 протягом 10-17 хв., при цьому витрата оксиду хлору (IV) складає 1,35 мг, озону - 1,45 мг/мг Mn^{2+} .

2 Об'єкти та методи досліджень

2.1 Методи очищення води від сполук заліза

2.1.1 Очищення води від сполук заліза методом аерації

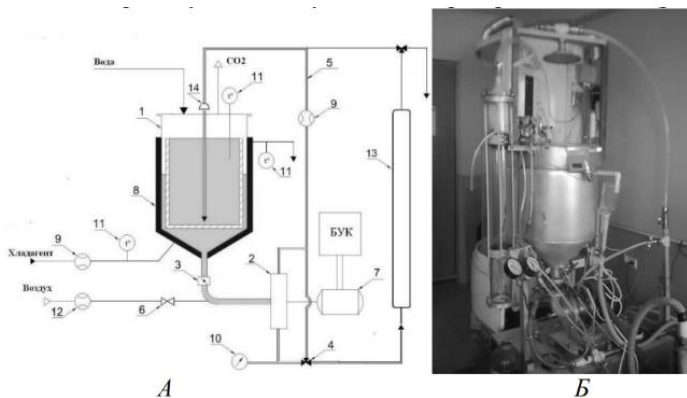
Видалення заліза (Fe) з води являє собою процес масообміну, що ускладнюються хімічними реакціями. Швидкість хімічного перетворення та видалення заліза (Fe) визначається швидкістю переносу речовини та теплоти до місця реакції та швидкістю реакції. Процеси тепло-масообміну, які відбуваються під час хімічної реакції, відбуваються в кінетичній, дифузійній або проміжній областях. В дифузійній області процес лімітується швидкістю переносу речовини і теплоти в місці реакції та реалізується при великих швидкостях хімічної реакції. Процес, що проходить в кінетичній області, лімітується швидкістю хімічної реакції і відбувається при великих швидкостях транспорту речовини і теплоти до місця реакції. Процес видалення заліза (Fe) з води залежить від швидкості реакції окиснення заліза Fe (II) киснем повітря у водному розчині. Процес окиснення заліза Fe (II) киснем повітря, залежить від швидкості масопереносу (розчинення та

доставки кисню) в дифузійній області. Дискретно-імпульсне введення енергії інтенсифікує процеси тепло- і масопереносу [18].

Для поліпшення процесів очищення води, від заліза (Fe), марганцю (Mn), сірководню H_2S , діоксиду вуглецю CO_2 та інших речовин в НАН України, Інституті технічної теплофізики розроблено аераційно-окиснювальну установку роторного типу (АОРТ).

За розробленою схемою [17] (автори Долінський А.А., Ободович О.М.) очищення води від заліза заліза (Fe) здійснюється наступним чином. Що надходить на очистку, артезіанська вода, подається в збірник-накопичувач (1). Вода потрапляє в аератор-окиснювач після відкриття двоходового крана (2). Подача повітря в патрубок приймання апарата здійснюється відкриттям крана (8). До АОРТ надходить водно-повітряна суміш, в якій здійснюється розчинення кисню, та частково проходять реакції окиснення заліза Fe^{2+} до заліза Fe^{3+} і гідролізу до $Fe(OH)_3$.

Аераційно-окиснювальна установка роторного типу наведено на рисунку 4.



А – схема; Б – фото установки; 1 – ємність-накопичувач з внутрішнім циліндром; 2 – аератор-окиснювач; 3 – заслінка; 4 – триходовий кран; 5 – трубопровід рециркуляції; 6 – двоходовий кран; 7 – двигун; 8 – охолоджувальна сорочка; 9 – витратомір; 10 – манометр; 11 – термометр; 12 – витратомір повітря; БУК – блок управління та контролю; 13 – окиснювальна колона; 14 – розпилююча голівка

Рисунок 4 - Аераційно-окиснювальна установка роторного типу.

Далі водно-повітряна суміш надходить на фільтраційно-окиснювальну колону (3), яка заповнюється фільтрувальним завантаженням, піском або вугіллям різних фракцій (дрібна згори, велика знизу). У колоні відбувається остаточний гідроліз, окиснення і очищення води від $\text{Fe}(\text{OH})_3$, який випав в осад. Після колони очищена від заліза (Fe) вода проходить крізь розпилювальну головку для видалення діоксиду вуглецю (CO_2). з нижньої частини посудини незалізнена вода (1) через двоходовий кран (9) надходить до збірника води яка очищена і далі йде на реалізацію.

Установку АОРТ, розроблену співробітниками НАН України, Інституту технічної теплофізики Долінським А.А., Ободовичем О.М., було апробовано у промислових умовах на Червонослобідському концерні «Укрспирт», спиртовому заводі. На підприємстві використовували воду для технологічних цілей з артезіанських свердловин глибиною 200 - 250 м, за своїми фізико-хімічними показниками ця вода не відповідає вимогам ДСТУ на питну воду, вміст заліза у досліджуваній воді досягав 3,5 мг/л, але ГДК становить 0,3 мг/л.

З рисунку 2 видно, що обробка води в АОРТ дозволяє ефективно зменшувати концентрацію іонів заліза (Fe) у воді. За кутової швидкості обертання ротора 55 об/с концентрація іонів заліза (Fe) за один цикл води через робочі органи апарата знижується з 3,5 до 0,25 мг/л. При зменшенні кутової швидкості до 45 та 35 об/с щоб досягти бажаного результату ($\leq 0,3$ мг/л) потрібно збільшувати кількість циклів обробки.

Залежність зміни концентрації іонів заліза (Fe), у воді від кількості циклів обробки, за швидкостей обертання ротора наведено на рисунку 5.

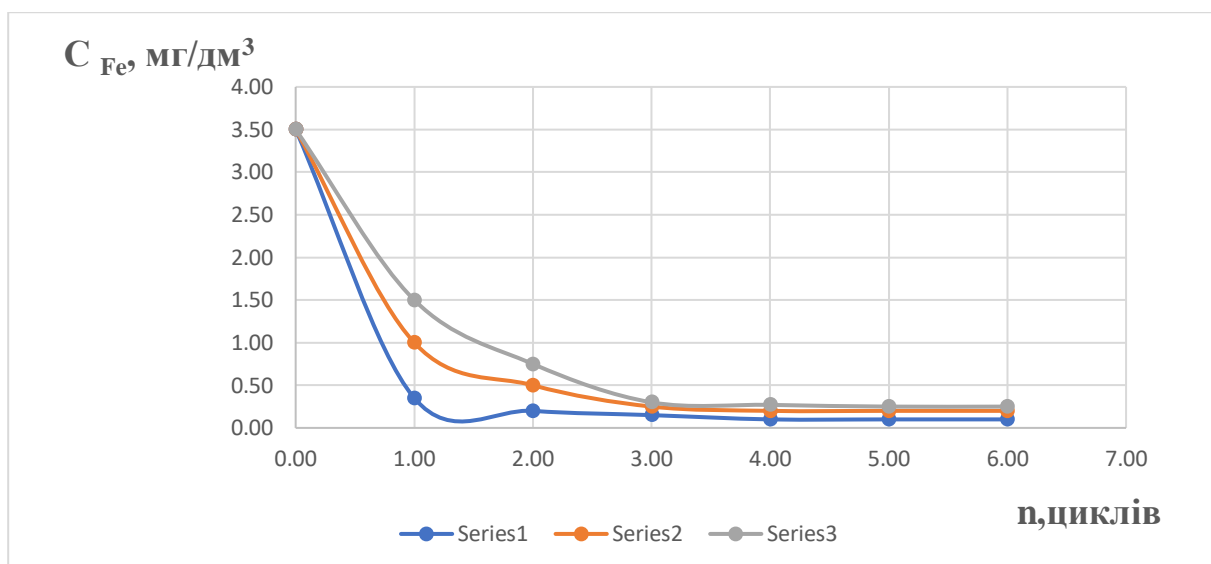


Рисунок 5 - Залежність зміни концентрації іонів заліза (Fe) у воді від кількості циклів обробки за швидкостей обертання ротора: 1 - 55; 2 - 45; 3 - 35 об/с

Воду в установці можна обробляти з різною частотою пульсацій, яка визначається множенням кутової швидкості обертання ротора на кількість отворів у роторі. На наступному етапі досліджень було встановлено залежність концентрації заліза (Fe) від кількості циклів обробки з різною частотою пульсацій. Початкова концентрація іонів заліза (с) у становила 3,5 мг/л.

Залежність концентрації заліза (Fe) від кількості циклів оброблення води за різної частоти пульсацій АОРТ наведено в таблиці 1.

Таблиця 1 - Залежність концентрації заліза від кількості циклів обробки за різної частоти пульсацій АОРТ.

Кількість циклів обробки	Концентрація іонів Fe, мг/дм ³ за частоти пульсацій		
	2,0 кГц	2,5 кГц	3,0 кГц
1	1,50	1,00	0,20
2	1,00	0,30	0,10
3	0,70	0,25	0,10

4	0,50	0,20	0,09
---	------	------	------

Аналізуючи дані таблиці 1, видно, що зміна частоти пульсацій потоку в АОРТ впливає на вміст у ньому іонів заліза (Fe). В разі обробки води з частотою пульсацій 3 кГц концентрація іонів заліза (Fe) за один цикл зменшується від 3,5 до 0,2 мг/л, при цьому при зниженні частоти пульсацій до 2,5 кГц значення ГДК (0,3 мг/л) можна досягти за 2 цикли обробки на АОРТ, зменшення частоти пульсацій до 2,0 кГц бажаного результату не дає.

Ще одним критерієм оцінювання інтенсивності обробки води в АОРТ є швидкість зсуву потоку. Швидкість зсуву потоку як показник поєднує дві величини: величину зазора між статором і ротором та швидкість руху потоку в радіальному напрямку.

Дослідні дані свідчать про те, що зі збільшенням швидкості зсуву потоку від 30 до $50 \cdot 10^3 \text{ c}^{-1}$ швидкість видалення заліза (Fe) з води збільшується в 4 рази. Так, за швидкості зсуву потоку $30 \cdot 10^3 \text{ c}^{-1}$ для видалення заліза (Fe) з води від 3,5 до 0,25 мг/л необхідні 4 цикли обробки, а коли швидкість зсуву потоку $50 \cdot 10^3 \text{ c}^{-1}$ - один. Автори роблять висновок, що під час роботи з АОРТ, керуючи гідродинамічними параметрами та змінюючи конструкційні особливості РПВ аератора-окиснювача, можна регулювати якість і динаміку очищення артезіанських вод від сполук заліза (Fe).

Співробітниками НАН України, Інституту технічної теплофізики Долінським А.А., Ободовичем О.М. наведено результати експериментів з очищення артезіанської води від заліза (Fe), марганцю (Mn), сірководню (H_2S), вуглекислого газу (CO_2). За їх даними воду брали зі свердловини глибиною 250 м, що знаходиться в Київській області, проводили очищення на установці АОРТ в один цикл за швидкості обертання РПВ 55 об/с і частоти пульсацій 3 кГц.

При обробленні дослідних даних видно, що за цих режимів обробки (один цикл за швидкості обертання РПВ 55 об/с і частоти пульсацій 3 кГц) вміст зазначених речовин (заліза (Fe), марганцю (Mn), сірководню (H_2S), вуглекислого

газу (CO_2) також) після очистки не перевищує ГДК, встановлені як в Україні, так і в країнах ЄС.

Для оцінки ефективності роботи АОРТ установки було визначено її енергетичні показники і проведено їх порівняльний аналіз.

Дослідні дані переконливо доводять, що застосування аераційно-окиснювальну установку роторного типу (АОРТ) для очистки води порівняно з існуючими такого типу пристроями дає змогу знизити енерговитрати в 15-20 разів. Технологічний та енергетичний ефект очищення води в аераційно-окиснювальній установці роторного типу (АОРТ) відбувається за рахунок що вона працює за методом дискретно-імпульсного введення енергії, тобто робота установки полягає в тому, що водоповітряна суміш, яка проходить крізь зазори РПВ аератора-окиснювача та щілинні отвори, зазнає міжфазної турбулентності, дії ударних хвиль, кумулятивних струменів, мікрокавітації, вихорів, що спричиняють на міжфазних поверхнях нестійкості Релея-Тейлора або Кельвіна-Гельмгольца, а це приводить до інтенсивного дроблення бульбашок повітря та значного збільшення сумарної поверхні контакту фаз та інтенсифікації процесів тепло- і масопереносу.

Традиційними методами подібних ефектів зазвичай не можливо досягти обробки дисперсних середовищ при використанні значно більшого рівня питомих енерговитрат.

Можна зробити висновок: застосування нового тепломасообмінного обладнання у вигляді (АОРТ) аераційно-окиснювальної установки роторного типу розробленої співробітниками НАН України, Інституті технічної теплофізики Долінським А.А., Ободовичем О.М. дає можливість інтенсифікувати процес підготовки питної і технологічної води та в кілька разів знизити енерговитрати.

2.1.2 Очищення води від сполук заліза методом фільтрації крізь модифіковане зернисте завантаження

Для видалення з води сполук заліза (Fe) та мангану (Mn) використовуються фільтрувальне завантаження активованого вугілля та зеленого піску. Зелений пісок

являє собою модифікований продукт вулканічного походження, він має здатність одночасно видаляти з води залізо (Fe), манган (Mn) та сірководень (H_2S). Проте деякі форми знаходження заліза (Fe) у воді, такі як комплексні сполуки з органічними речовинами, а також сульфід заліза (FeS ; Fe_2S_3 ; Fe_3S_4) в умовах великої концентрації сірководню (H_2S), таким методом вилучити з води неможливо. Вирішення проблем застосовано в процесі фільтрації води з високою концентрацією сполук заліза (Fe) та сірководню (H_2S) крізь модифіковане зернисте фільтрувальне завантаження.

В якості зернистого фільтрувального завантаження застосовується кварцовий пісок, гранодіоритний пісок та антрацит-фільтрант. Всі види фільтрувального завантаження обробляються розчином коагулянту. Спосіб забезпечує видалення заліза (Fe) з води без додавання коагулянтів безпосередньо у воду у чистому вигляді.

Модифікація зернистого фільтрувального завантаження здійснюється обробкою концентрованим розчином коагулянту – гідроксихлориду алюмінію ($Al_n(OH)_{(3n-m)}Cl_m$). При цьому зерна завантаження вкриваються плівкою гідроксиду алюмінію $Al(OH)_3$ з розвиненою активною поверхнею. У подальшому під час пропускання води через модифіковане таким чином фільтрувальне завантаження, залізо-сульфідні та залізо-органічні комплексні аніони сорбуються поверхнею зерен. Концентрація заліза (Fe) у воді при цьому знижується до вимог стандартів на воду питну [19, 20, 21].

Під час фільтрації води крізь модифіковане зернисте фільтрувальне завантаження сполуки заліза (Fe) вилучаються майже повністю. Після накопичення осаду на поверхні зерен модифікованого фільтрувального завантаження концентрація заліза (Fe) у обробленій воді одразу стрімко зростає до вхідних значень, фільтрування припиняється, і фільтрувальне завантаження регенерують шляхом активної промивки протитоком води. Плівка гідроксиду алюмінію $Al(OH)_3$ збагачена сполуками заліза (Fe) зривається з завантаження. Вода з глиноземом та гідроксиду заліза скидається у каналізацію а на завантаження наноситься нова модифікуюча плівка. Результати видалення (Fe) з води з вихідною

концентрацією (Fe) = 4,8 мг/дм³ та великою концентрацією сірководню (H₂S) = 0,9 мг/дм³ наведені на рисунку 6 .

Залежність залишкової концентрації заліза C(Fe) (мг/дм³) у воді від питомого об'єму води V (м³/м³), пропущеної крізь модифіковане фільтрувальне завантаження наведено на рисунку 6.

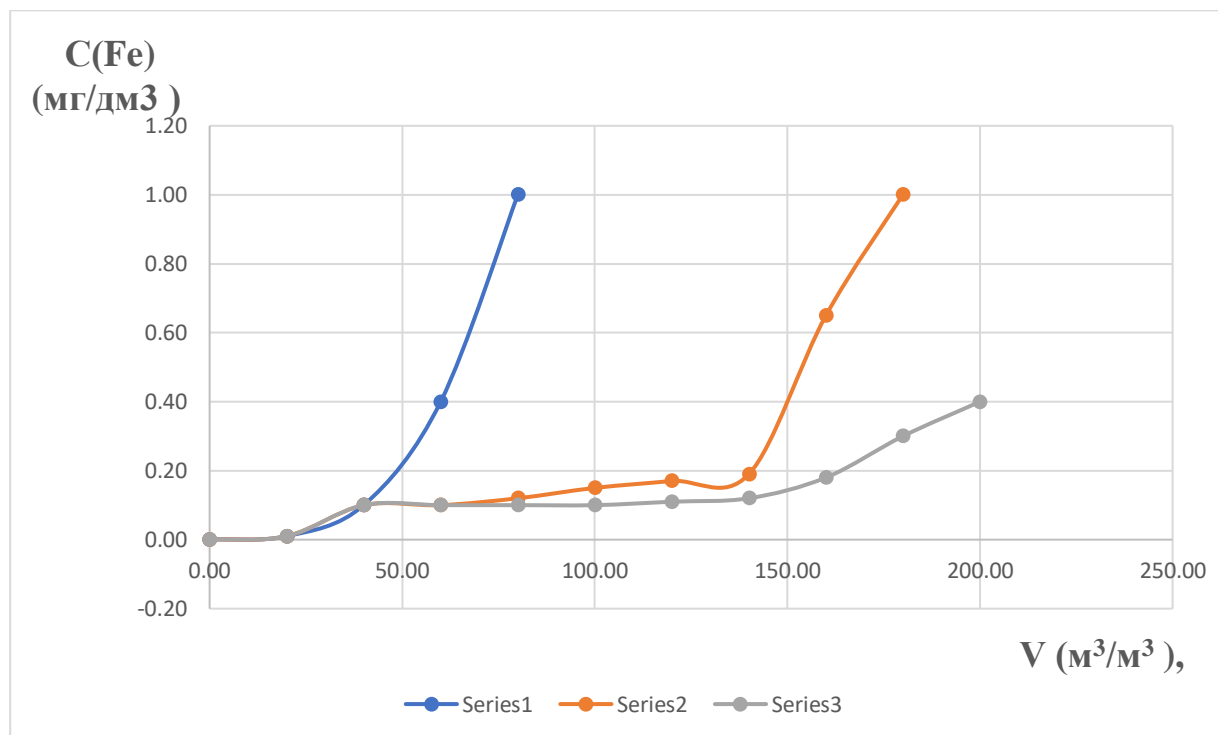


Рисунок 6 - Залежність залишкової концентрації заліза C_(Fe) (мг/дм³) у воді від питомого об'єму води V (м³/м³), пропущеної крізь модифіковане фільтрувальне завантаження. Швидкість фільтрування 4 м/год.

Де ряд Ряд 1 - гранодіоритний пісок, ряд 2 – кварцовий пісок, ряд 3 – антрацит-фільтрант

Для встановлення технічних параметрів процесу видалення заліза з води в роботі [18,20] було досліджено вплив швидкості фільтрування води на ефективність видалення заліза (Fe) з води модифікованим фільтрувальним завантаженням. Під час дослідів пропускали 25 об'ємів води з концентрацією заліза (Fe) 4,8 мг/дм³ і сірководню (H₂S) 0,9 мг/см³ на один об'єм завантаження. Результати дослідження наведені на графіку (рисунок 7).

Залежність залишкової концентрації заліза $C_{(Fe)}$ від швидкості фільтрування води наведено на рисунку 7.

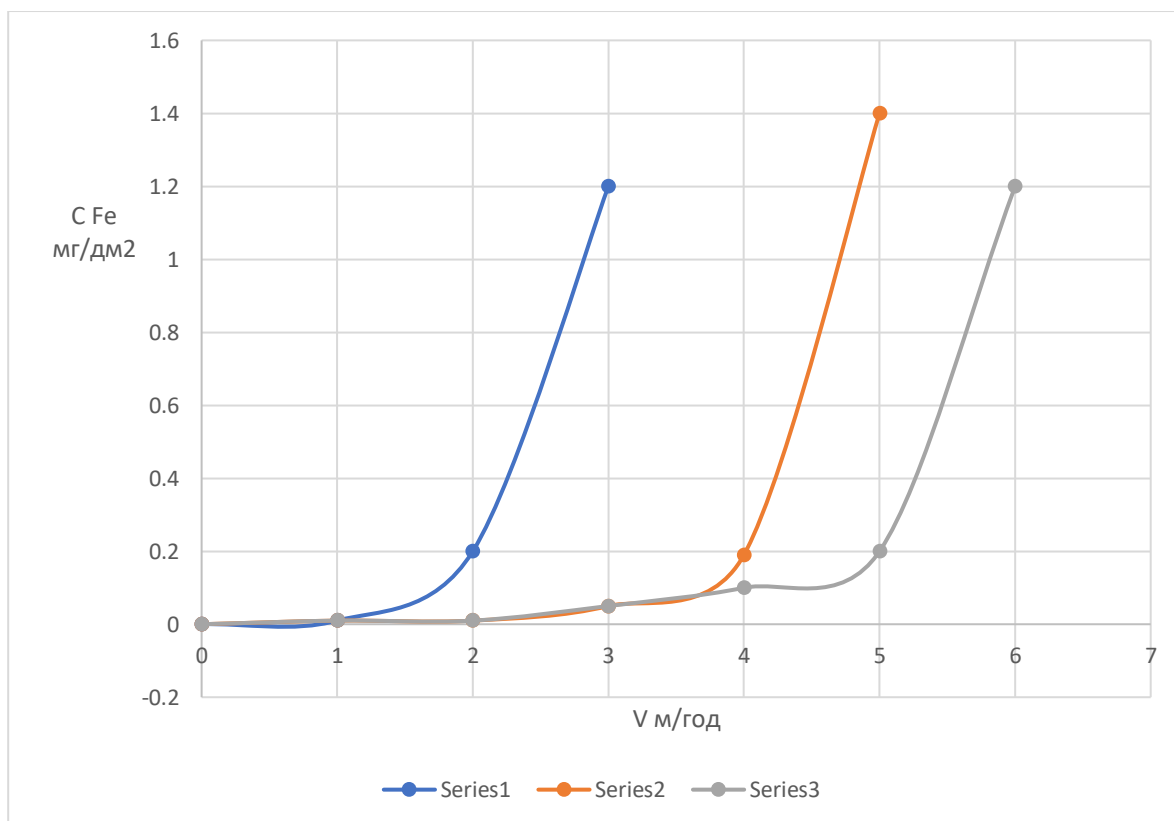


Рисунок 7 - Залежність залишкової концентрації заліза $C_{(Fe)}$ від швидкості фільтрування води.

Де ряд 1 - гранодіоритний пісок, ряд 2 – кварцовий пісок, ряд 3 – антрацит-фільтрант

В роботі [18] авторами Михайленко В.Г., Любавіной О.О., Аксьонової О.Ф. доведено про вплив матеріалу завантаження на силу утримання активної плівки на його поверхні.

На поверхні гранодіоритного піску плівка $Al(OH)_3$ тримається не досить міцно, та коли швидкість потоку води більше 5 м/год зривається. Розроблений спосіб видалення заліза (Fe) з води на модифікованому фільтрувальному завантаженні дозволяє вилучати з води високі концентрації заліза (Fe) за наявності в ній сірководню (H_2S). Процес є безреагентним, тобто у продукційну воду нічого не додається та досягається велика економія коагулянту.

2.1.3 Очищення води від сполук заліза методом фільтрації крізь завантаження пінополістіролом.

В практиці водоочищення, фільтрувальне завантаження прийнято поділяти на важке та легке, або «плаваюче» фільтрувальне завантаження, густина якого менша густини води. Різновидом такого фільтрувального завантаження є пінополістирол. Для важкого фільтрувального завантаження необхідно передбачати підтримуючі дренажні системи, гравійні шари, промивні насоси [19]. Фільтрувальне завантаження з «плаваючою» засипкою дешевші та простіші в експлуатації. Пінополістирольне фільтрувальне завантаження отримують шляхом спінювання пінополістирольного паром, бісеру гарячою водою, гарячим повітрям, напругою високої частоти. Практикують спінювання киплячою водою при температурі 98-100° С. Діаметр гранул фільтрувального завантаження залежить від тривалості спінювання. Пінополістирол має досить добре розвинуту питому поверхню гранул.

На поверхні зерен фільтрувального завантаження «плівка» має від 8...30% заліза Fe (II) та 70...90% заліза Fe (III). При наявності у воді сірководню (H_2S) та кремнієвої кислоти ($nSiO_2 \cdot mH_2O$) в склад плівки може входити до 10% сульфідів заліза (Fe_3S_4), вільної сірки (S), силікатів.

При промиванні фільтра плівка не змивається і в подальших фільтроциклах працює як каталізатор, але затримані в процесі фільтрування нові порції гідроксиду заліза ($Fe(OH)_2$) вимиваються промивним потоком.

Модифікація фільтрувального зернистого завантаження здійснюється обробкою концентрованим розчином коагулянту – гідроксихлориду алюмінію ($Al_{n(3n-m)}Cl_m$). При цьому зерна завантаження вкриваються плівкою гідроксиду алюмінію ($Al(OH)_3$) з розвиненою активною поверхнею.

У подальшому під час пропускання води через модифіковане таким чином фільтрувальне завантаження, залізо-органічні та залізо-сульфідні комплексні аніони адсорбуються поверхнею зерен. Концентрація заліза (Fe) у воді при цьому знижується до вимог стандартів на воду питну.

При видаленні заліза (Fe) з підземних вод та їх дегазації можуть бути використані реагентні, безреагентні, катіонообмінні та біохімічні методи. Для вод із невисокими значеннями вмісту заліза (Fe) до 5-7 мг/дм³ та рН більше 6,4-7,0 доцільно застосовувати безреагентний метод видалення заліза (Fe) з води в поєднанні зі спрощеною аерацією та фільтруванням, тобто контактне видалення заліза (Fe) з води.

Технологія цього методу знезалізнення основана в насиченні води киснем повітря, що окиснює двовалентну форму розчиненого заліза Fe (II) до тривалентної Fe (III) з подальшим пропусканням крізь фільтрувальне пористе завантаження. Окислене залізо (Fe) коагулюється у пластівці та адсорбується на поверхні гранул фільтрувального зернистого завантаження, утворюючи «залізисту плівку». При видаленні (Fe) з води вагоме значення має вид фільтрувального завантаження та його характеристики. В якості фільтрувального завантаження можна використовувати щебінь, кварцевий пісок, керамзит, щебінь, цеоліт, антрацит, аглопорит, пінополістирол та досліджені нові інноваційні матеріали.

На практиці існуючі методи вилучення сполук заліза (Fe) часто не забезпечують показників що заявляються очищеної води. Вибір методу видалення заліза (Fe) з природних вод залежить від форми присутньої в воді сполук, властивостей та кількості вихідної води. Технології видалення з води заліза (Fe), які використовуються на сьогодні включають в себе процеси, що дозволяють підвищувати швидкість окиснення іонів Fe²⁺ з подальшим утворенням та відділенням нерозчинних фаз або вилучення іонів Fe²⁺ в процесах адсорбції або хемосорбції за допомогою мембранних технологій чи іонного обміну.

2.1.4 Очищення води від сполук заліза методом фільтрації крізь каталітичне завантаження.

Останнім часом досліджуються високодисперсні каталізатори та сорбенти, які містять в своїй будові елементи з магнітними властивостями. Елементи

магнітних матеріалів відкривають перспективи для створення систем, які проявляють активність під час каталітичних реакцій. Одним з таких матеріалів є на основі феритів наночастинки. Адсорбенти на основі оксидних сполук заліза (Fe) застосовуються в різноманітних хімічних технологіях. Наночастинки магнетиту (Fe_3O_4) проявляють сорбційну активність стосовно солей важких нітратів, металів, та нафтопродуктів [22].

Магнітні елементи можна отримати в вигляді магнітних суспензій або рідин, які являють собою стабільну колоїдну систему високодисперсних елементів магнітного матеріалу, в рідкому середовищі. Важливою технологічною особливістю, отримання магнітних рідин, є захист колоїдних елементів від окиснення і попередження їх агломерації в процесі отримання та зберігання.

Дослідження свідчать, що при початкових концентраціях заліза Fe (II) 5-15 мг/дм³ уже після перших 30 хвилин контакту з магнетитом, при його дозах від 200 мг/дм³ до 500 мг/дм³ спостерігається значна ступінь вилучення іонів заліза (Fe) з розчину. При початковій концентрації заліза Fe (II) 25 мг/дм³ та дози магнетиту 500 мг/дм³ величина очистки дорівнює 99,6% вже після півтори години. При більших концентраціях заліза Fe (II), наприклад, 50 мг/дм³ і дози магнетиту 500 мг/дм³ спостерігається невисока ефективність очищення – 82,5%, в порівнянні з іншими результатами.

При перемішуванні було досягнуто ефекту аерування води та збільшення площі контакту наночастинок магнетиту з іонами заліза (Fe), це забезпечило добру ефективність очистки води від іонів заліза (Fe). В залежності від кількості магнетиту та часу контакту виникає ефективне вилучення іонів заліза (Fe).

В результаті досліджень [21] було показано, що при застосуванні магнетиту в процесах очищення води природних вод відбувається значне видалення сполук заліза (Fe). При невеликих концентраціях заліза (Fe) зменшення його рівня відбувається вже за 30 хвилин при концентрації магнетиту 500 мг/дм³. При такій же концентрації магнетиту, але за високої концентрації заліза (Fe) 30 мг/дм³ ступінь очистки становить 82,5% через 2,5 години.

При високій ефективності вилучення іонів заліза (Fe) цей метод має деякі недоліки. Магнетит є дрібнодисперсним сорбентом, тому виникає винесення частинок магнетиту з розчину та повільне його осадження.

Фільтрувальне завантаження суміші катіоніту та аніоніту.

В роботі [23] була проведена оцінка спроможності іонообмінного вилучення іонів заліза (Fe) з води в присутності іонів жорсткості та створення фільтрувального завантаження, що забезпечує надійне знезалізнення води.

Для очищення води від іонів заліза (Fe) автори Гомеля М.Д., Твердохліб М.М. фільтрували її через суміш сильно- та слабокислотного катіонітів, та суміш катіоніту і низькоосновний аніоніт. У процесі досліджували сильно- та слабокислотний катіоніти КУ-2-8, Dowex MAC-3 у кислій і сольовій (Na^+ та Ca^{2+}) формах, високоосновний аніоніт АВ-17-8 в CO_3^{2-} , ClO_2^- та OH^- формах. В Na^+ форму катіоніти переводили 10% розчином гідроксиду натрію (NaOH), катіоніт у Ca^{2+} форму переводили 10% розчином хлориду кальцію (CaCl_2). Аніоніти в CO_3^{2-} та ClO_2^- форму переводили 10% розчином Na_2CO_3 та 10% розчином NaClO_2 відповідно [23].

На основі проведених досліджень та отриманих результатів [23] автори роблять висновки: при використанні суміші катіонітів Dowex MAC-3 у кислій формі, КУ-2-8 у сольовій формі ефективне видалення іонів заліза (Fe) з води забезпечується коли підтримується значення рН на рівні 6–7, завдяки цьому сорбція та десорбція заліза (Fe) не супроводжується гідролізом. При фільтруванні води, яка містить іони заліза (Fe), через аніоніт АВ-17-8 в ClO_2^- формі проходить підкислення середовища, а це призводить до зниження швидкості окиснення заліза (Fe) та швидкості його вилучення. В разі застосування суміші аніоніту в ClO_2^- формі, та КУ-2-8 в Na^+ формі, зниження швидкості окиснення заліза (Fe) та швидкості його вилучення можна уникнути. Значної ефективності очистки води від іонів заліза (Fe) можна досягти при фільтруванні води через аніоніт АВ-17-8 в змішаній CO_3^{2-} , ClO_2^- та OH^- формі. Ефективність видалення води за рахунок використання хлорат аніонів при цьому зростає зі збільшенням об'єму іоніту. Після фільтрування залишкові концентрації активного хлору легко видаляються з

води через активоване вугілля. При значних концентраціях іонів заліза (Fe) 60–120 мг/дм³ ефективність окиснення іонів заліза (Fe) під час фільтрування води через аніоніт АВ-17-8 у змішаній $\text{OH}^-/\text{ClO}_2^-$ формі визначається значеннями рН середовища ($\text{pH} \geq 7$).

2.2 Інноваційні методи очищення води від сполук марганцю

2.2.1 Очищення води від сполук марганцю методом фільтрації через завантаження модифікованим кліноптилолітом.

Згідно роботи Ю. І. Тарасевича, О.Ю. Кулішенко, Р. В. Остапенко, Т. Б. Кравченко було проведено дослідження з видалення марганцю (Mn) з води на станції видалення заліза та марганцю водозабору “Мечнікова”, що було проведено у чотирьох безнапірних фільтрах діаметром 3,2 м, завантажених природним кліноптилолітовим піском фракції 1- 4 мм. До трубопроводу станції видалення заліза та марганцю загального фільтрату, як другий ступінь фільтрування був під’єднаний напірний фільтр видалення марганцю (Mn) діаметром 250 мм і об’ємом завантаження 50 дм³ (блок видалення марганцю (Mn) III). Таким чином, фільтри видалення заліза (Fe) та марганцю (Mn) були включені послідовно, що відтворює традиційну схему водоочищення.

Як завантажений фільтр видалення марганцю (Mn) використовували кліноптилоліт, що і при видаленні заліза (Fe), але додатково модифікований за наступною методикою.

Отримання модифікованого завантаження здійснювалося безпосередньо в колоні фільтрування при умовах які наближені до природних. Кліноптилоліт 2 години витримували в контакті з розчином хлористого мангану (MnCl_2) та промивали очищеною водою. Після цього завантаження 2 години витримували в контакті з розчином перманганату калію (KMnO_4) та промивали очищеною водою до зникнення характерного забарвлення з води. При цьому на поверхні сорбенту утворилась хемосорбована плівка з MnO_2 та масовою часткою 0,25 - 0,33% від маси

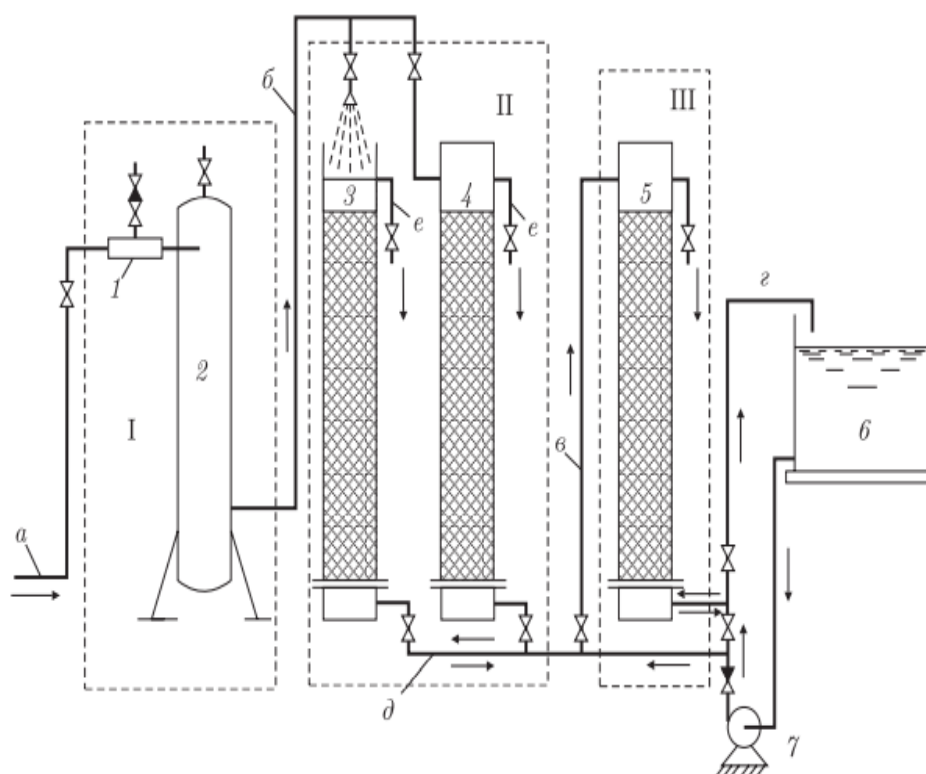
фільтрувального завантаження. Питома витрата реагентів на модифікацію - 7 г 2 г KMnO_4 та MnCl_2 на 1 кг завантаження.

У процесі роботи фільтра видалення марганцю (Mn) регулярно визначали концентрації мангану (Mn) у вихідній та фільтрованій воді, постійно перевіряли та регулювали швидкість фільтрування. Концентрацію мангану (Mn) визначали за методикою (ГОСТ № 4974) з видаленням хлор-іона з додаванням сірчаної кислоти ртуті. Закінчення циклів видалення марганцю (Mn) встановлювали за втратою завантаженням сорбційної спроможності. Після цього фільтр промивали водою й регенерували розчином перманганату калію (KMnO_4). Регенераційний розчин подавали знизу-вверх насосом крізь шар фільтрувального завантаження в режимі періодичної циркуляції. Далі фільтр вслід промивали та підключали до роботи [24].

Наявність станції видалення заліза (Fe) у складі водозабору “Мечнікова” надала можливість дослідити особливості роботи наносорбенту в умовах “класичної” двохступеневої схеми: “ станції видалення заліза (Fe) спрощеною аерацією та фільтруванням - видалення марганцю (Mn) на модифікованому фільтруючому матеріалі”, яке відповідає блокам II й III з рисунку вище. Як блок II схеми можна розглядати діючі промислові фільтри ФОУ що завантажені природним кліноптилолітом, далі блок III — пілотний фільтр, завантажений модифікованим кліноптилолітом.

З адсорбентами, що традиційно застосовуються у процесах очистки води (штучні цеоліти, активоване вугілля, силікагелі) проводиться дослідження та впровадження кліноптилолітів як природних дисперсних мінералів.

Технологічна схема установки знезалізнення-деманганації яка була застосована Ю. І. Тарасевичем, О.Ю. Кулішенко, Р. В. Остапенко, Т. Б. Кравченко для дослідження наведено на рисунку 8.



I — вузол аерації, II — блок знезалізнення, III — блок деманганації.
 1 — Ежектор; 2 — аератор-окиснювач; 3 — безнапірний фільтр знезалізнення;
 4 — напірний фільтр знезалізнення; 5 — напірний фільтр деманганації; 6 — збірна
 ємність; 7 — насос. Трубопровід: а — вихідної води; б — аерованої води; в —
 знезалізненої води; г — очищеної води; д — промивний; е — каналізаційний

Рисунок 8 - Технологічна схема установки знезалізнення-деманганації.

На рисунку 9 наведені криві змін концентрацій мангану (Mn) в фільтраті пілотного фільтра за період дослідження. І в цьому випадку зафіксований пік погіршення якості фільтрату, аналогічний тим, що мають місце при знезалізненні. Пік зміщений у часі на 5 діб.

Динаміка зміни концентрацій мангану (Mn) в фільтраті під час роботи установки пілотного безнапірного та напірного фільтра за період дослідження наведено на рисунку 9.

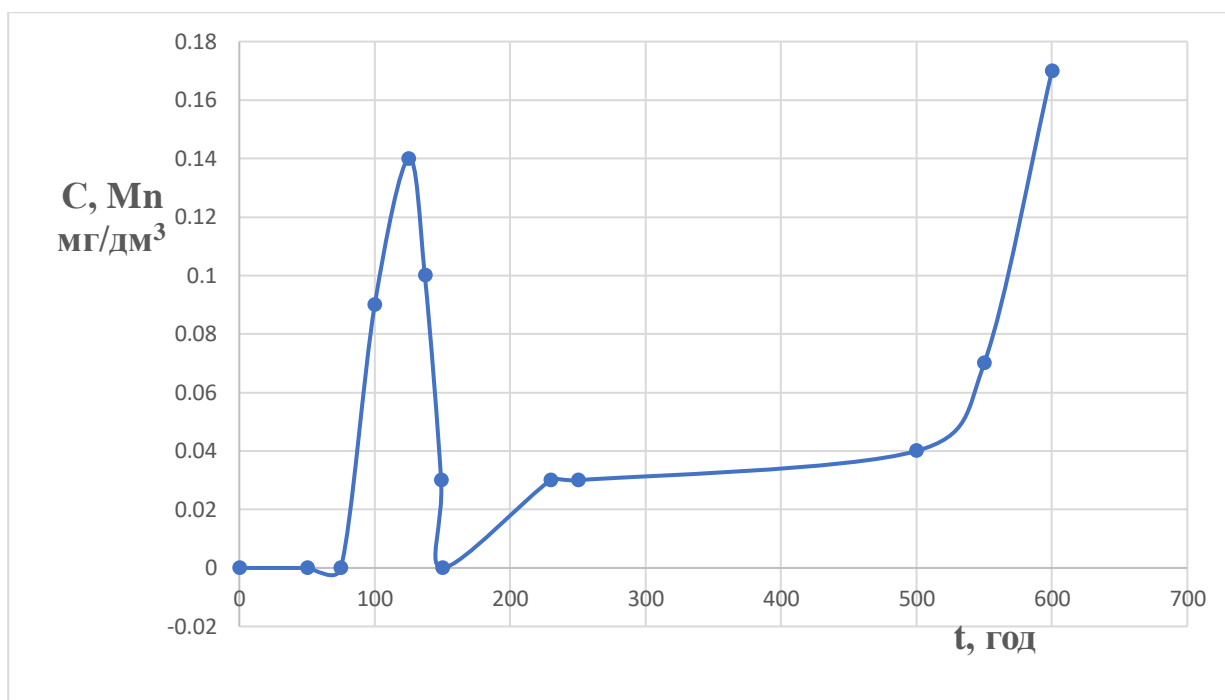


Рисунок 9 - Динаміка зміни концентрацій мангану (Mn) під час роботи установки.

З таблиці 5 видно, що перший ступень (спрощеної аерації та фільтрування) дозволив значно підняти концентрацію розчиненого кисню у воді при стабілізації високого показника рН. Ці умови призвели до зростання фільтроциклу на другому ступені - видалення марганцю (Mn) до одного місяця.

Показники якості води за фільтроцикл наведено в таблиці 2.

Таблиця 2 - Показники якості води за фільтроцикл

Показники якості води, мг/дм ³	Точка відбору		
	Вихідна вода	Фільтрат фільтрів ФОУ	Фільтрат пілотного фільтра
Концентрація Mn	0,794	0,271	0,043
Концентрація Fe	0,27	0,051	0,029
Вміст O ₂	0,11/4,32	9,41	9,41
рН	7,0-7,8	7,2-7,9	7,3-7,8

За даними лабораторних досліджень проведених Ю. І. Тарасевича, О.Ю. Кулішенко, Р. В. Остапенко, Т. Б. Кравченко [23] повна сорбційна ємність модифікованого кліноптилоліту становить 0,79 г Mn(II) на 1 кг матеріалу.

Результати, які зроблені в реальних умовах є максимально наближеними до оптимальних.

Дослідження з видалення марганцю (Mn) з води довіли, що можна отримувати модифікований кліноптилоліту безпосередньо в фільтрувальній колоні та його застосування для видалення марганцю (Mn) з підземної води. Фільтрування через завантаження модифікованим кліноптилолітом забезпечило концентрацію мангану (Mn) в очищеній воді в межах до 0,051 мг/дм³ впродовж 29 діб.

Особливість зміни концентрації мангану (Mn) у фільтраті під час циклів фільтрування міститься в тому, що початкові проскоки мангану (Mn) у фільтраті очищеної води пояснюється ефектами, пов'язаними зі зміною режиму роботи завантаження з сорбційного на автокаталітичний.

2.2.2 Очищення води від сполук марганцю методом фільтрації через завантаження різного походження.

В роботі [25] запропоновано застосування товарного фільтруючого, та природного матеріалів для вивчення процесу видалення іонів марганцю (Mn) із водних розчинів, наведено результати впливу об'єму сорбентів на основі каталітичного фільтруючого матеріалу Pyrolox та природного матеріалу кальциту на процес видалення іонів марганцю (Mn) з модельних розчинів у статичних умовах [25].

Дослідження очищення модельних розчинів марганцю (Mn) проводили із застосуванням фільтрувальних завантажень: Кальциту та Pyrolox, в лужному та кислому середовищах, у статичних умовах.

Для приготування водних розчинів марганцю (Mn) використовували азотнокислий 6-водний марганець Mn (II) кваліфікації "ч.д.а" (ГОСТ 6203-77). Початкова концентрація катіонів марганцю Mn²⁺ у модельному розчині при дослідженні сорбції марганцю (Mn) кальцитом складала 2,79 мг/дм³ при рН=3,57±0,17 (тобто сорбція в кислому середовищі). При дослідженні сорбції у

лужному середовищі вміст іонів марганцю (Mn) дорівнював $2,04 \text{ мг/дм}^3$ при $\text{pH}=8,67\pm 0,05$. Обрані концентрації марганцю (Mn) трохи перевищують вміст його у природних водах України [15], але зручні при отриманні достовірних та надійних результатів. Дослідження сорбції іонів марганцю (Mn) завантаженням Pyrolox проводили при вихідній концентрації $\text{Mn} = 3,36$ та $2,13 \text{ мг/дм}^3$, відповідно, у лужному та кислому ($\text{pH}=3,54\pm 0,05$) середовищах ($\text{pH}=7,44\pm 0,15$). Створення кислого середовища досягнуто додаванням $0,1\text{н}$ розчину HCl. Підвищення pH до лужних значень було завдяки вживанню NaHCO_3 .

За результатами аналізу залишкової концентрації іонів марганцю (Mn) (рисунок нижче) видно, що зі збільшенням дози кальциту відбувається зменшення залишкової концентрації іонів марганцю (Mn) в розчині. При початковому значенні $\text{pH}=3,57\pm 0,19$ бачили зменшення залишкової концентрації від $2,79$ до $2,07 \text{ мг/дм}^3$ впродовж 120 год (5 діб). У пробі де кальцит не був використаний, за п'ять діб дослідження концентрація іонів марганцю (Mn) зменшилася від $2,79$ до $2,49 \text{ мг/дм}^3$. Ступінь вилучення марганцю (Mn) у холостій пробі складав лише 10,5%. Менша залишкова концентрація іонів марганцю (Mn) зафіксована для дози кальциту $1,5 \text{ г}$ ($2,08 \text{ мг/дм}^3$). Зменшення залишкового вмісту іонів марганцю визначено тим, що ефективність видалення іонів марганцю (Mn) значно зростає при $\text{pH} > 7$ [16], крім того був зафіксований найвищий показник $\text{pH}=7,12$, було створене сприятливе середовище для видалення іонів марганцю (Mn). Видно що зменшення залишкового вмісту марганцю (Mn) у розчині визначено збільшенням дози кальциту. Ступінь очистки розчину при дослідженні становив 25%. При дослідженні дози Pyrolox у кислому середовищі (при початковому $\text{pH}=3,57\pm 0,05$) визначалося зменшення залишкової концентрації марганцю (Mn) за п'ять діб експерименту з $2,14$ до $1,35 \text{ мг/дм}^3$ при дозі Pyrolox, що дорівнює $2,0 \text{ г}$. Через 24 години взаємодії модельного розчину із фільтрувальним завантаженням Pyrolox остаточна концентрація марганцю (Mn) у розчині зменшилася від $2,14$ до $1,88 \text{ мг/дм}^3$ при наважки Pyrolox $0,1 - 2,0 \text{ г}$. Значне зменшення залишкового вмісту іонів марганцю (Mn) у розчині спостерігалось через 5 діб проведення досліду (до $1,35$

мг/дм³). Ефективність очистки модельного розчину від цільового компоненту складала 36%.

Залежність залишкової концентрації марганцю (Mn) від дози Pyrolox спостерігається, але очистка є недостатньо ефективною при $pH=3,57\pm 0,05$. При наважці Pyrolox 2,0 г отримано найбільше зниження концентрації іонів марганцю (Mn) у розчині. Залишкова концентрація марганцю (Mn) для даної дози становила 1,34 мг/дм³ .

В роботі [24] проведено дослідження впливу наважки сорбентів Pyrolox та кальциту, а також головних показників на ступінь вилучення іонів марганцю (Mn) з розчинів. Встановлено, що на остаточний вміст іонів марганцю (Mn) у розчині впливає наважка сорбенту та pH середовища. Найбільш результативного очищення води від іонів марганцю (Mn) вдалося здобути при максимальних наважках сорбенту (маса Pyrolox та кальциту 2 г) та в лужному середовищі при $pH > 7$. Розраховано, що результативність очистки розчину кальцитом в кислому середовищі становила 25%, а в лужному – 91%. Продуктивність очистки розчину сорбентом Pyrolox в кислому середовищі становила 37%, а в лужному – 79%. Для очистки вод від сполук марганцю (Mn) можна використовувати Pyrolox та кальцит, але потрібно створити лужне середовище та підібрати оптимальну наважку сорбенту. Природній матеріал кальцит самостійно корегує значення pH до лужного середовища, є найдешевшим матеріалом ніж Pyrolox, що сприяє ефективному видаленню марганцю (Mn) з води.

2.2.3 Очищення води від сполук марганцю методом фільтрації через сорбційно-каталітичне завантаження.

В роботі [26] Твердохліб М.М. та Гомелі М. Д. доведено що модифікація цеоліту марганцевим (Mn) оксидом або оксидом заліза (Fe) призводить до збільшення сорбційних та каталітичних властивостей. Дослідження, що були проведені з вилучення іонів марганцю (Mn) за допомогою таких сорбентів

доказали, що цеоліт, що модифікований перманганатом калію (KMnO_4) має більшу сорбційну ємність, ніж цеоліт, який покритий оксидом заліза (Fe) [26,27].

Для дослідження окислювальної здатності каталітичного завантаження щодо сполук марганцю (Mn) у воді розчини, що приготовані на водопровідній воді з початковими концентраціями 1–30 мг/дм^3 , додавали 10 см^3 каталітичного сорбенту, потім відстоювали протягом 4 годин, та кожної години визначали залишкові концентрації марганцю (Mn). Як каталітичне фільтрувальне завантаження використовували катіоніт КУ-2-8, який був модифікований магнетитом та оксидом марганцю в Na^+ , H^+ та Ca^{2+} формах. З метою підвищення ефективності процесу окиснення проводили аерування розчинів із сорбентом за допомогою пористого аератора, зі швидкістю насичення води киснем 0,5 $\text{дм}^3/\text{хв}$.

Для модифікації катіоніту магнетитом за статичних умов його, катіоніт, обробляли розчином, який містить суміш іонів заліза Fe^{2+} та Fe^{3+} у співвідношенні 1:2. Суміш мішали до насичення катіоніту іонами заліза. Потім катіоніт обробляли 10% розчином гідроксиду натрію (NaOH), суміш мішали до повного гідролізу іонів заліза (Fe) з утворенням магнетиту в порах катіоніту.

Були проведені дослідження з отримання каталізаторів на основі катіоніту КУ-2-8, у процесі модифікування їх сполуками марганцю (Mn). Для цього катіоніт КУ-2-8 переводили в Mn^{2+} форму, потім обробляли 1% розчином (KMnO_4) перманганату калію.

При використанні модифікованого катіоніту КУ-2-8 сполуками марганцю для вилучення іонів марганцю (Mn) з води в статичних умовах, ефективність процесу при цьому була незначною. Ступінь очистки води від марганцю (Mn) не перевищував 67% при вихідних концентраціях по іонах марганцю (Mn) 1,5–30,0 мг/дм^3 . Біль кращі результати були отримані у процесі очистки води в статичних умовах під час перемішування та аерування.

Залежність остаточної концентрації та вилучення марганцю (Mn) (II) у водопровідній воді при значеннях концентрації марганцю мг/дм^3 : 15,0 від часу взаємодії з модифікованим катіонітом КУ-2-8 в Mn^{2+} формі оброблений перманганатом калія (KMnO_4) при перемішуванні наведено на рисунку 10.

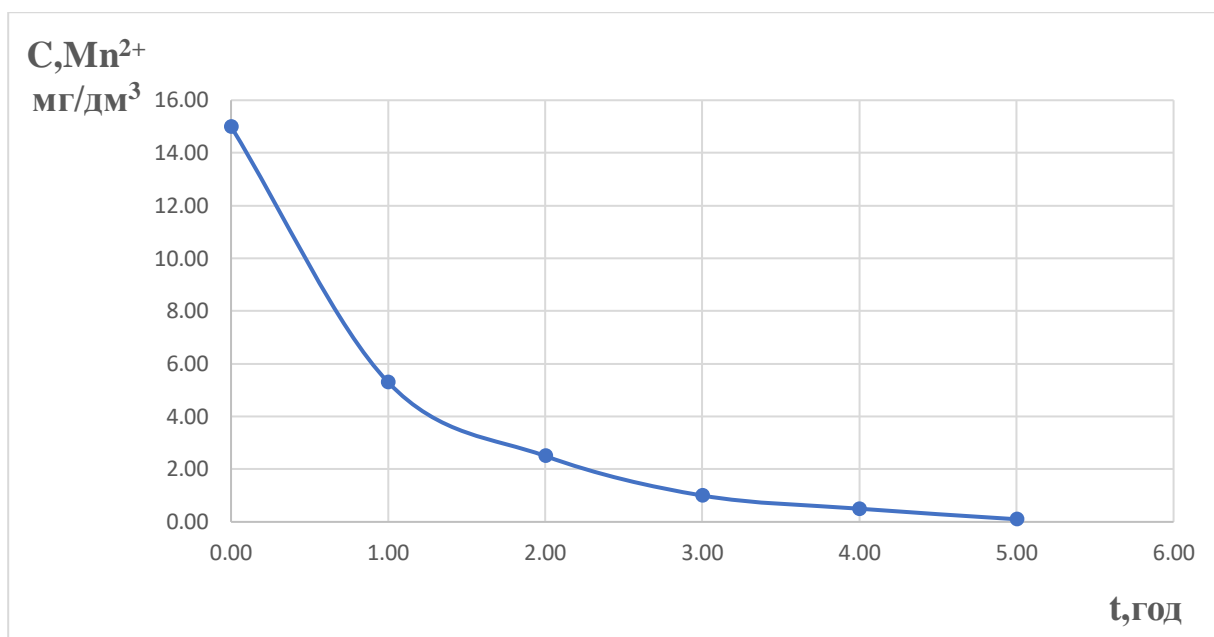


Рисунок 10 - Залежність остаточної концентрації та вилучення марганцю (Mn) (II) у водопровідній воді при значеннях концентрації марганцю мг/дм³ : 15,0 від часу взаємодії з модифікованим катіонітом КУ-2-8 в Mn²⁺ формі оброблений перманганатом калія (KMnO₄) при перемішуванні.

У разі перемішування чи аерування повітрям розчину, ступінь вилучення марганцю (Mn) сягав 90–95%. Вочевидь, стадією, що лімітується, процесу є дифузія іонів марганцю (Mn) до зерен іоніту, при цьому під час перемішування розчину або його аерації спостерігається значне прискорення процесу. Даний ефект пов'язаний з підтриманням концентрації кисню на постійному рівні. Якщо враховувати, що рН середовища знижувався після очищення води до 2,94–3,89, то можна говорити, що значною мірою на процес очищення води впливає іонний обмін.

3. Експериментальна частина

3.1 Особливості визначення ефективності очищення води від іонів заліза та марганцю

На утворення хімічного складу артезіанських вод впливає взаємодія з основними мінералами скельних порід, крізь які фільтруються ці води. Крім того на склад підземних вод впливає їх зв'язок з поверхневими пластами ґрунту. Залежно від складу мінералів та величини окисно-відновного потенціалу свердловинні води містять залізо Fe (II) гідрогенкарбонат, заліза Fe (II) сульфід і колоїдні розчини залізо-органічних комплексних сполук. Вміст заліза (Fe) у підземних водах України перебуває в межах від 0,4 до 30 мг/дм³. Перевищення вмісту заліза (Fe) (більше ніж 0,3 мг/дм³) є шкідливим для здоров'я людини.

Розрізняють залізо (Fe) загальне (по ньому роблять аналіз звичайний), залізо розчинене Fe (II), залізо нерозчинене Fe (III), тобто ці частинки надають забарвленості і каламутності воді, виглядають як слиз помаранчевих і червоних відтінків або як пластівці. Це іржа - гідроксид або гідроокис. Іноді залізо у воді може бути чорним – це вже продукти метаболізму бактерій так званого органічного заліза [28].

Видалення заліза з води.

Залізо (Fe) у воді: каламутність; запах металу; смак металевий; колір – червонуваті; рудуваті відтінки – ознака окислення заліза в воді; осад – коли окислення заліза (Fe) завершиться – залізо випаде в осад на дно ємності, вода знову стане прозорою, як і інші метали, наприклад марганець, (Mn), у побутовій підготовці води залізо (Fe) видалається кількома різними методами.

Перерахуємо їх у порядку актуальності: окиснення і фільтрація піролюзитом (MnO₂); окиснення і подальша фільтрація «твердих» фракцій; іонний обмін (пом'якшення); зворотний осмос (опріснення, знесолення).

На даний час запропоновано та впроваджено велика кількість методів та схем видалення заліза (Fe) з води, які можна розділити на реагентні, безреагентні, катіонообмінні та біохімічні методи.

Вибір методу видалення заліза (Fe) з води є складною задачею, при якому необхідно враховувати кількість заліза (Fe) та його форми, фізико-хімічні показники води (температура, рН, лужність, сірководень, кисень, аміак, вуглекислий газ, окисність тощо), порядок роботи споруд та їх продуктивність, наявність існуючих споруд постачання води.

Вибір методу видалення заліза (Fe) з води залежить від багатьох факторів, таких як: вміст заліза (Fe) у вихідній воді; необхідний об'єм чистої води в годину і на добу; перманганатна окислюваність; рН (водневий показник) – надзвичайно важливий параметр; інші забруднення води.

Окиснення з подальшою фільтрацією – цей спосіб вимагає вкладень.

Залежно від кількості кисню, розчиненого у воді, залізо (Fe) може знаходитися в: двовалентному $\text{Fe}(\text{OH})_2$ розчиненому стані; тривалентному $\text{Fe}(\text{OH})_3$ нерозчиненому стані.

Тривалентне залізо - $\text{Fe}(\text{OH})_3$ можна розділити на колоїдну форму – золь тривалентного заліза Fe (III) (виглядає, як забарвлена в червоно-рожевий колір та каламутна вода) і великі пластівці, що здатні випадати в осад.

Суть методу окиснення полягає в переведенні залізо (Fe) з розчиненого (двовалентного $\text{Fe}(\text{OH})_2$ стану в (пластівці) нерозчинне тривалентне $\text{Fe}(\text{OH})_3$ за рахунок приєднання до молекули заліза (Fe) ще одного іона ОН. В цьому випадку залізо, а так само багато інших речовин не може більше залишатися в розчиненому вигляді і утворює великі утворення молекул, тобто колоїди та крупніші частки, що можуть бути видалені механічно – відфільтровані.

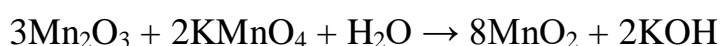
В глибинних свердловинах кисню в воді практично немає, тому вода, яка містить велику концентрацію розчинених металів виходить на поверхню прозора і, при контакті з киснем повітря, мутніє, або забарвлюється в відтінки червоно-рожевого через деякий час (від 30 хвилин до 24 годин). А через 1–3 доби знову стає прозорою і позбавленою смаку, та на дні утворюється осад.

Проблема вжитку підземних вод полягає у високому вмісті в них розчинених сполук заліза (Fe) і марганцю. В присутності заліза (Fe) і марганцю (Mn) погіршується органолептичні показники води, а це робить воду непридатною для господарсько-питних потреб населення.

Метод фільтрації через модифіковане фільтрувальне завантаження заснований на збільшенні сил адгезії шляхом дії на молекулярну структуру поверхневого шару зерен фільтрувального завантаження. Для укріплення сил адгезії потрібно на поверхні зерен фільтрувального завантаження утворити плівку. Електростатичні властивості цих сполук (зерна) повинні забезпечити зміну дзета-потенціалу їх поверхонь в потрібному напрямку. Сили адгезії дотичних тим більше, чим більше молекулярні маси.

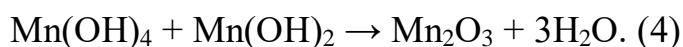
Методика модифікації фільтрувального завантаження передбачає її послідовну обробку 1,5% -вим розчином сірчаноокислого заліза Fe (II), а потім 0,5%-вим розчином перманганату калію (KMnO₄). Сумарна тривалість контакту складає 30 хв. Через 20 хвилин, після початку роботи фільтрат відповідає лімітам.

Процес наданий наступними хімічними реакціями:



Попередньо осади на поверхні зерен фільтруючого завантаження оксиди марганцю (Mn) надають каталітичний вплив на процес окислення іонів заліза Fe (II) і марганцю Mn (II) киснем повітря. При фільтруванні води, що містить марганець (Mn), через фільтрувальне піщане завантаження, після деякого часу на поверхні зерен піску утворюється шар, який складається з негативно зарядженого осаду гідроксиду марганцю Mn(OH)₄, що адсорбує позитивно заряджені іони марганцю Mn (II). Гідролізуючись іони марганцю Mn (II) реагують з осадом Mn(OH)₄, при цьому утворюється оксид Mn₂O₃, цей оксид Mn₂O₃ добре

окиснюється, розглядається як змішаний оксид $MnO-MnO_2$ і є каталізатором окиснення іонів заліза (Fe), марганцю (Mn) та інших важких металів:



Використання цієї властивості оксидів марганцю (Mn) дало можливість застосувати в практиці фільтрування води через пісок, зерна якого попередньо покриті плівкою оксиду марганцю (Mn) «чорний пісок». При використанні такого завантаження фільтрів окиснення марганцю (Mn) розчиненим у воді киснем повітря можливо здійснити при значеннях рН, значно менших, ніж зазвичай ($pH \leq 7,5$).

Однак метод фільтрування води через каталітичне фільтрувальне завантаження з застосуванням в якості реагенту-відновлювача хлориду марганцю ($MnCl_2$) має недолік, поступово подрібненні частки, що утворюють покриття зерен фільтрувального завантаження, і прорісок їх у фільтрат. Іншим недоліком видалення марганцю (Mn) з води фільтруванням через такий «чорний пісок» є значна витрата перманганату калію ($KMnO_4$).

Видалення марганцю з води.

Більшість методів видалення марганцю (Mn) з води заснована на окисненні присутніх у воді іонів Mn^{2+} до Mn^{3+} і Mn^{4+} , що утворюють гідроксиди, розчинність яких при $pH > 7$ не більше $0,01 \text{ мг/дм}^3$. Видалити з води марганець (Mn) можна наступними методами: обробкою води перманганатом калію; аерацією з підлужуванням; фільтруванням через грубозернистий пісок або катіоніт; окисленням озоном, хлором або оксидом хлора (IV); коагуляцією з підлужуванням; біохімічним окисленням.

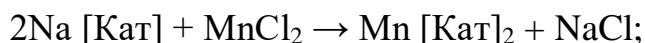
Перманганат калію ($KMnO_4$) окиснює марганець Mn (II) до оксиду марганцю Mn (IV) $3Mn^{2+} + 2MnO_4^- + 2H_2O = 5MnO_2 \downarrow + 4H^+$. На окиснення 1 мг марганцю Mn (II) витрачається 1,88 мг перманганату калію ($KMnO_4$). Дисперсний осад $MnO_2 \cdot 2H_2O$ або $Mn(OH)_4$, який утворюється, описується великою питомою поверхнею та є ефективним сорбентом. Видалення марганцю Mn (II) перманганатом калію

(KMnO₄) з поверхневих вод здійснюють на каталітичних фільтрувальних завантаженнях станцій спільно з іншими методами обробки води (фільтрування, коагуляція, хлорування та ін.). Розчин перманганату калію (KMnO₄) вводять у воду в трубопровід насосної станції підйому до коагуляції. Для видалення марганцю (Mn) з підземних вод використовують відкриті напірні фільтри, що завантажені на висоту 1,2 м піском з крупністю зерен 1–2 мм. Розчин перманганату калію (KMnO₄) в цьому випадку подають насосами-дозаторами в трубопровід перед фільтрами, забезпечуючи швидке і повне змішування розчину перманганату калію (KMnO₄) з водою [29].

Перманганат калію (KMnO₄) погано розчиняється в холодній воді, тому воду нагрівають до 50–60°C. Розчиняють перманганат калію (KMnO₄) при перемішуванні механічними мішалками або повітрям протягом 2–3 год. Для обробки води застосовують 3 %-ний робочий розчин. Час фільтроциклу при обробці артезіанських вод можна продовжити введенням у воду одночасно з перманганатом калію (KMnO₄) 3–4 г/м³ активованої кремнієвої кислоти (nSiO₂·mH₂O), що дозволяє одержати крупніші пластівці, які повільніше проникають у фільтруюче завантаження. Очистити воду від марганцю перманганатом калію можна на 95–99 %.

Контакт аерованої води з каталізатором значно підвищує ступінь видалення з води марганцю (Mn), особливо при великих значеннях рН. Підлужують воду, якщо одночасно з видаленням марганцю (Mn) потрібне її зм'якшування вапном або вапном і содою. Залишковий вміст марганцю (Mn) в очищеній воді не перевищує 0,05–0,10 мг/дм³.

Іони марганцю Mn²⁺ можуть бути видалені з води на Na-катіонитових фільтрах. Марганцевий катіоніт отримують обробкою будь-якого катіоніту в натрієвій Na⁺ формі, послідовно пропускаючи розчини хлориду марганцю (II) MnCl₂ і перманганату калію (KMnO₄):



де Me⁺ – катіон Na⁺ або K⁺

З рівнянь реакцій видно, що марганець Mn (II) окиснюється перманганатом калію (KMnO_4) до оксиду марганцю Mn (IV), який осідає на поверхні зерен катіоніту у вигляді плівки.

3.2 Визначення ефективності очищення води від іонів заліза Fe^{2+} (II) з води активованим вугіллям Ecosoft ECOCARB в суміші з каталітичною засипкою KDF F.

Достатньо ефективними методами вилучення розчинних сполук заліза (Fe) із водних джерел є такі методи, які передбачають застосування каталітичних фільтрувальних завантажень із нанесеною окиснювальною плівкою поверх гранул матеріалу.

Завантаження фільтрувального завантаження для доочищення стічних вод може бути одношаровими, двошаровими чи комбінованим - каркасно-засипним. У фільтрувальному завантаженні використовують зернисті фільтруючі матеріали з густиною як більшою, так і меншою густини води. До перших відносяться гравійний щебінь, кварцовий пісок, гравій, керамзит, антрацит, до других - полімери (подрібнений пінопласт, полістирол, поліуретан), а також природні матеріали - водонепроникні гранули склопора, шунгізиту або гранульовані шлаки.

Розрізняють дрібнозернисте (розмір частинок 0,2-0,4 мм), середньозернисте (0,4-0,8 мм), крупнозернисте (0,8-1,5 мм), а також підтримуюче (2-16 мм) фільтруюче завантаження.

За напрямком фільтрування зернисте фільтрувальне завантаження бувають із вертикальним висхідним чи низхідним, а також із горизонтальним чи радіальним рухом рідини. У залежності від способу створення напору під час фільтрування, фільтри з фільтрувальним завантаженням класифікуються, як безнапірне, напірне чи комбіноване.

За швидкістю фільтрування зернисті фільтрувальне завантаження поділяються на повільні (швидкість фільтрування 0,1-0,5 м/год), напівшвидкі (0,5-

3,0 м/год), швидкі (3,0-25,0 м/год) і надшвидкі (швидкість фільтрування понад 25 м/год).

Промивка фільтрувального завантаження зернистих фільтрів може бути водяною з розпушенням фільтруючого шару, водоповітряною з розпушенням фільтруючого шару, повітряною без розпушення фільтруючого шару.

Основний структурний елемент всіх типів вугілля Ecosoft ECOCARB є системою конденсованих ароматичних кілець (структурна одиниця кристалічної решітки графіту), та пов'язаних з ними ланцюжків лінійно полімеризованого вуглецю, що можуть нести різноманітні функціональні групи, аналогічні органічним.

Ecosoft ECOCARB - кокосове гранульоване активоване вугілля яке завдяки вузькому гранулометричному розподілу вугілля широко застосовується у фільтрах побутового та комерційного призначення для зниження вмісту хлору і покращення запаху та смаку води, виготовляється із шкаралупи кокосового горіха, що забезпечує стабільно високу якість готового продукту, для регенерації не потрібні додаткові реагенти, оскільки відновлення робочих властивостей здійснюється промивкою зворотним потоком води.

Загальний вигляд кокосового активованого вугілля Ecosoft ECOCARB наведено на рисунку 11.



Рисунок 11- Загальний вигляд кокосового активованого вугілля Ecosoft
ECOCARB.

Технічні характеристики кокосового гранульованого активованого вугілля Ecosoft ECOCARB наведено таблиці 3.

Таблиця 3 - Технічні характеристики кокосового гранульованого активованого вугілля.

№	Параметр	Значення
1	Площа поверхні, м ² /г	1000
2	Насипна вага, г/л	500
3	Вологість, % (в/в)	<5
4	Зольність, % (в/в)	<3
5	Міцність на стирання, %	85
6	pH водної витяжки	9–11
7	Адсорбційна активність за йодом, мг/г	1050
8	Розмір зерна, US mesh:	1,4–1,6 мм

Особливі характеристики засипки KDF.

KDF (Kinetic Degredation Fluxion) - це сплав хімічно чистих металів, що має низку властивостей, особливо затребуваних в сфері очищення води. Перш за все - це глибоке хімічне очищення води від заліза. В процесі очищення води KDF виступає каталізатором хімічних процесів, що йдуть в середовищі.

Вигляд каталітичної засипки KDF (Kinetic Degredation Fluxion) наведено на рисунку 12.



Рисунок 12 - Вигляд каталітичної засипки KDF (Kinetic Degradation Fluxion).

Результати дослідження видалення заліза Fe^{2+} (II) з води активованим вугіллям Ecosoft ECOCARB в суміші з каталітичною засипкою KDF F (20/1) з розчину в дистильованій воді, при початковій концентрації $[\text{Fe}^{2+}] = 20$ мг/мл ($V_i = 20$ см³) наведено в таблиці 4.

Таблиця 4 – Результати дослідження видалення заліза Fe^{2+} (II) з води активованим вугіллям Ecosoft ECOCARB в суміші з каталітичною засипкою KDF F (20/1) з розчину в дистильованій воді, при початковій концентрації $[\text{Fe}^{2+}] = 20$ мг/мл ($V_i = 20$ см³)

№	$V_{\text{пр}}, \text{дм}^3$	$\text{Fe}^{2+}, \text{мг/дм}^3$ Ecosoft ECOCARB - KDF F (1/20)
1	1	0
2	2	0
3	3	0
4	4	0
5	5	0,1
6	6	0,5
7	7	1,0
8	8	2,0
9	9	4,0

10	10	6,5
11	11	10,4
12	12	13,7
13	13	16,4
14	14	17,9
15	15	18,7
16	16	19,4
17	17	19,8
18	18	20,0
19	19	20,0

Динаміка процесу дослідження видалення заліза Fe^{2+} (II) з води активованим вугіллям Ecosoft ECOCARB в суміші з каталітичною засипкою KDF F (20/1) з розчину в дистильованій воді, при початковій концентрації $[\text{Fe}^{2+}] = 20 \text{ мг/мл}$ ($V_i = 20 \text{ см}^3$) наведено на рисунку 13

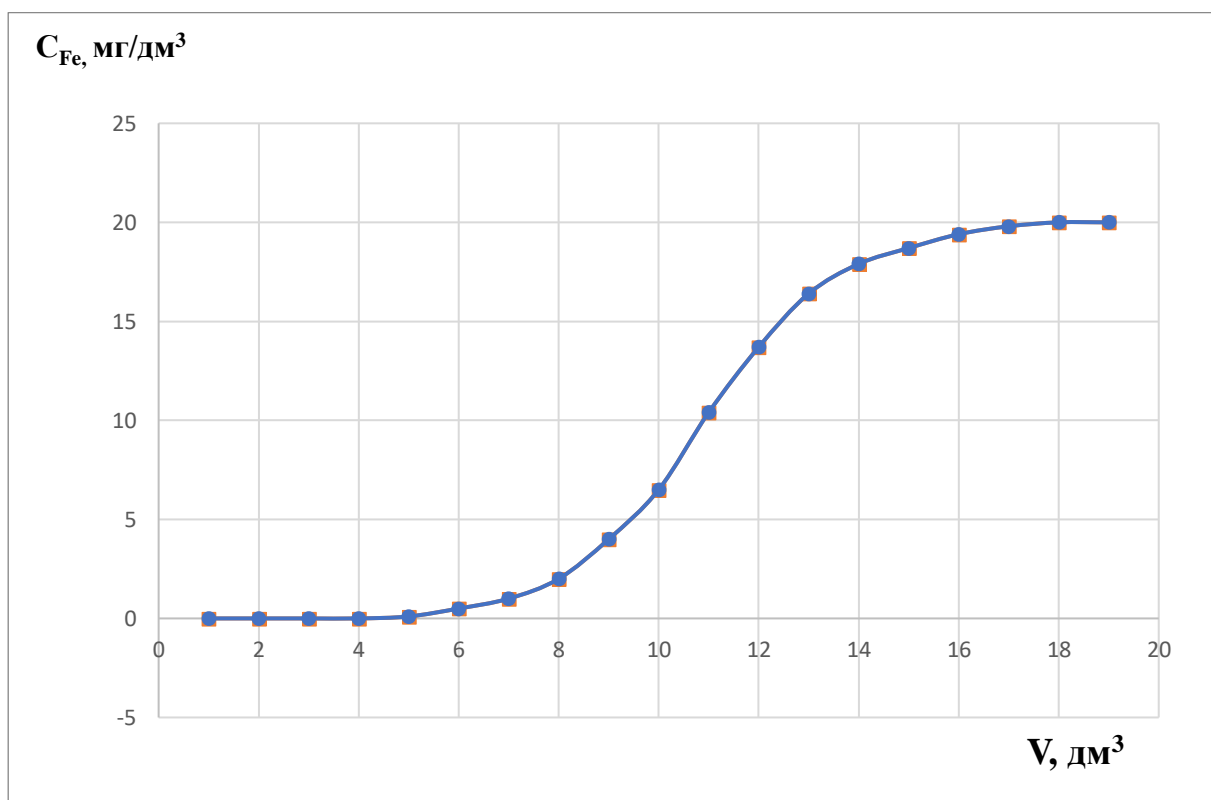


Рисунок 13 - Динаміка процесу дослідження видалення заліза Fe^{2+} (II) з води активованим вугіллям Ecosoft ECOCARB в суміші з каталітичною засипкою KDF F (20/1) з розчину в дистильованій воді, при початковій концентрації $[\text{Fe}^{2+}] = 20$ мг/мл ($V_i = 20 \text{ см}^3$)

Результати дослідження видалення заліза Fe^{2+} (II) з води активованим вугіллям Ecosoft ECOCARB в суміші з каталітичною засипкою KDF F (10/1) з розчину в дистильованій воді, при початковій концентрації $[\text{Fe}^{2+}] = 20$ мг/мл ($V_i = 20 \text{ см}^3$) наведено таблиці 5.

Таблиця 5 – Результати дослідження видалення заліза Fe^{2+} (II) з води активованим вугіллям Ecosoft ECOCARB в суміші з каталітичною засипкою KDF F (10/1) з розчину в дистильованій воді, при початковій концентрації $[\text{Fe}^{2+}] = 20$ мг/мл ($V_i = 20 \text{ см}^3$)

№	$V_{\text{пр}}, \text{ дм}^3$	$\text{Fe}^{2+}, \text{ мг/дм}^3$
		Ecosoft ECOCARB - KDF F (1/10)
1	1	0
2	2	0
3	3	0
4	4	0
5	5	0
6	6	0
7	7	0
8	8	0
9	9	0
10	10	0
11	11	0,1
12	12	0,15

13	13	0,2
14	14	0,6
15	15	1,2
16	16	2,1
17	17	2,8
18	18	3,4
19	19	3,7

Динаміка процесу дослідження видалення заліза Fe^{2+} (II) з води активованим вугіллям Ecosoft ECOCARB в суміші з каталітичною засипкою KDF F (10/1) з

розчину в дистильованій воді, при початковій концентрації $[\text{Fe}^{2+}] = 20$ мг/мл ($V_i = 20$ см³) наведено на рисунку 14.

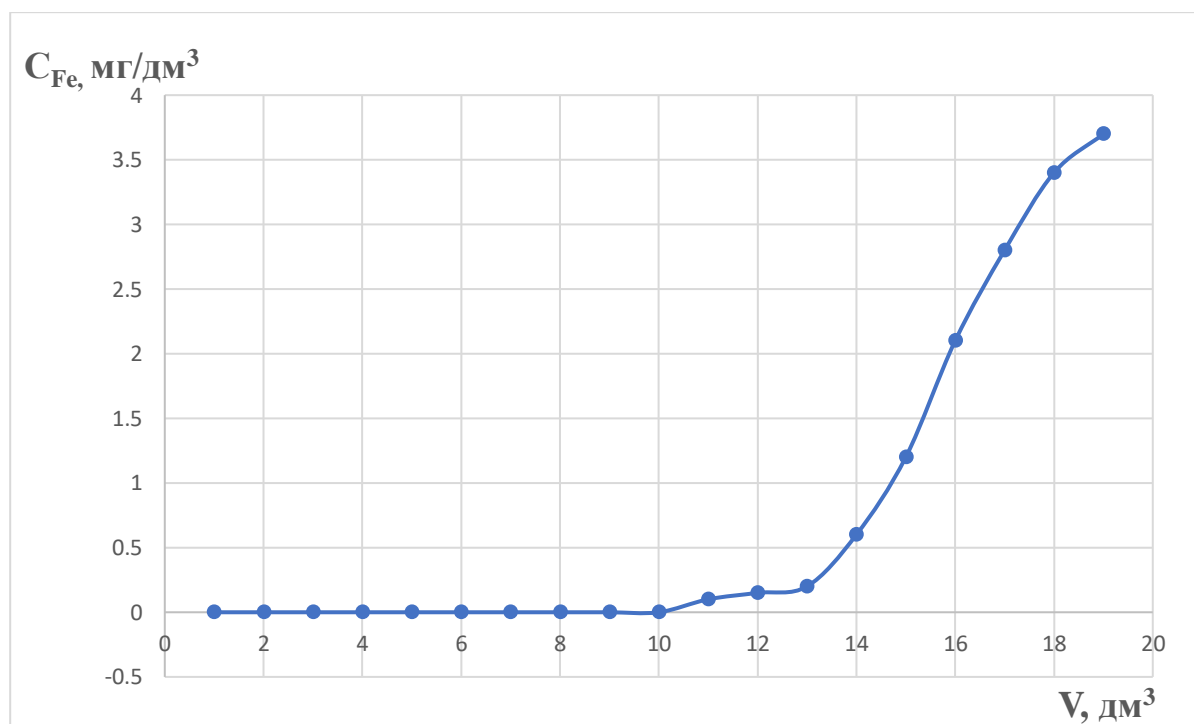


Рисунок 14 - Динаміка процесу дослідження видалення заліза Fe^{2+} (II) з води активованим вугіллям Ecosoft ECOCARB в суміші з каталітичною засипкою KDF

F (10/1) з розчину в дистильованій воді, при початковій концентрації $[Fe^{2+}] = 20$ мг/мл ($V_i = 20$ см³)

Порівняльні результати дослідження видалення заліза Fe^{2+} (II) з води активованим вугіллям Ecosoft ECOCARB в суміші з каталітичною засипкою KDF F (20/1) та (10/1) з розчину в дистильованій воді, при початковій концентрації $[Fe^{2+}] = 20$ мг/мл та ($V_i = 20$ см³) наведено в таблиці 6 .

Таблиця 6 – Порівняльні результати дослідження видалення заліза Fe^{2+} (II) з води активованим вугіллям Ecosoft ECOCARB в суміші з каталітичною засипкою KDF F (20/1) та (10/1) з розчину в дистильованій воді, при початковій концентрації $[Fe^{2+}] = 20$ мг/мл ($V_i = 20$ см³)

№	$V_{пр}$, дм ³	Fe^{2+} , мг/дм ³	
		Ecosoft ECOCARB - KDF F (1/20)	Ecosoft ECOCARB - KDF F (1/10)
1	1	0	0
2	2	0	0
3	3	0	0
4	4	0	0
5	5	0,1	0
6	6	0,5	0
7	7	1,0	0
8	8	2,0	0
9	9	4,0	0
10	10	6,5	0
11	11	10,4	0,1

12	12	13,7	0,15
13	13	16,4	0,2
14	14	17,9	0,6
15	15	18,7	1,2
16	16	19,4	2,1
17	17	19,8	2,8
18	18	20,0	3,4
19	19	20,0	3,7

Порівняльні результати динаміки дослідження видалення заліза Fe^{2+} (II) з води активованим вугіллям Ecosoft ECOCARB в суміші з каталітичною засипкою KDF F (20/1) та (10/1) з розчину в дистильованій воді, при початковій концентрації $[\text{Fe}^{2+}] = 20 \text{ мг/мл}$ ($V_i = 20 \text{ см}^3$) наведено на рисунку 15.

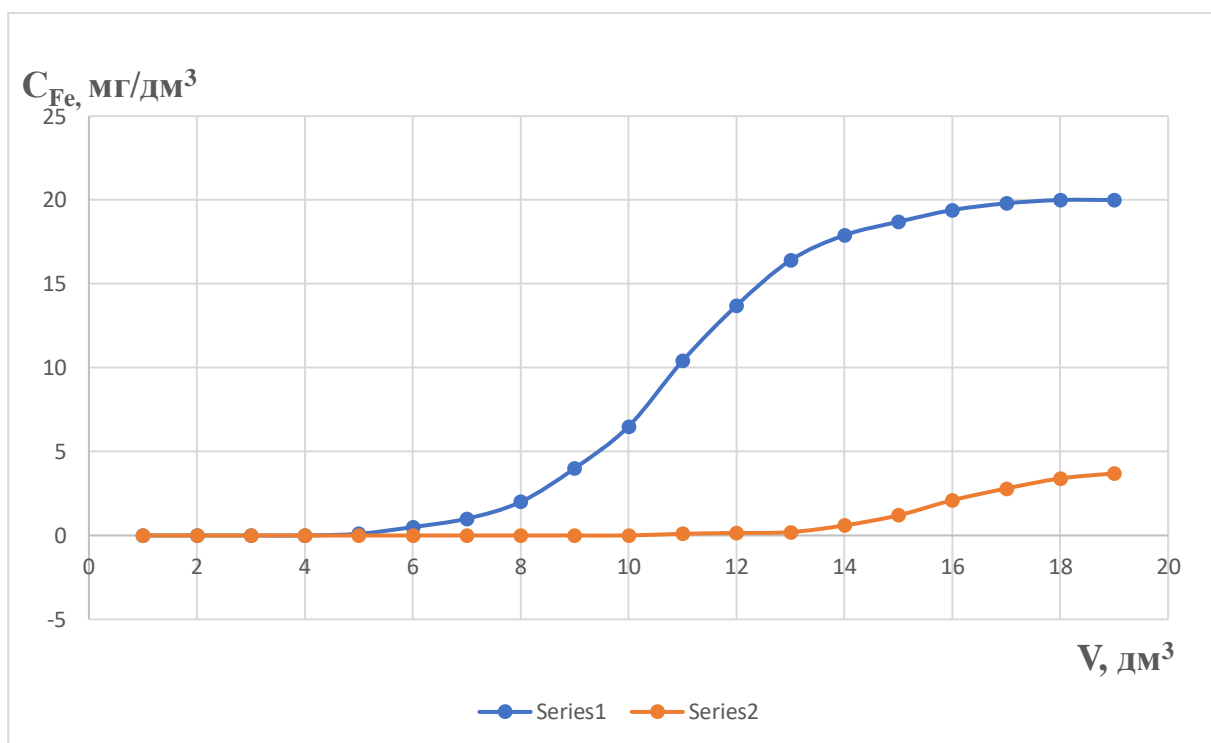


Рисунок 15 - Порівняльні результати динаміки дослідження видалення заліза Fe^{2+} (II) з води активованим вугіллям Ecosoft ECOCARB в суміші з каталітичною засипкою KDF F (1/20) та (1/10) з розчину в дистильованій воді, при початковій концентрації $[\text{Fe}^{2+}] = 20$ мг/мл ($V_i = 20$ см³)

Для порівняння, авторами М.Д. Гомеля, М.М. Твердохліб було проведено експеримент в якому в процесі сорбції дистильовану воду пропускали спочатку через колонку, заповнену катіонітом КУ-2-8 в Fe^{2+} -формі ($V_i = 30$ см³). Середня концентрація іонів заліза на виході із колонки становила 24,2 мг/дм³. Після цього воду пропускали через катіоніт КУ-2-8 в Ca^{2+} -формі ($V_i = 20$ см³). За даних умов іони заліза вилучалися винятково за рахунок іонного обміну, так як їх окислення практично було виключено.

Порівняльні результати дослідження видалення з розчину заліза Fe^{2+} (II) в дистильованій воді між катіонітом Ку-2-8 (автор Гомеля М.Д.), при початковій концентрації $[\text{Fe}^{2+}] = 20$ мг/мл ($V_i = 20$ см³) та видалення заліза Fe^{2+} (II) з води активованим вугіллям Ecosoft ECOCARB в суміші з каталітичною засипкою KDF F (10/1) з розчину в дистильованій воді, при початковій концентрації $[\text{Fe}^{2+}] = 20$ мг/мл ($V_i = 20$ см³) наведено на рисунку 16.

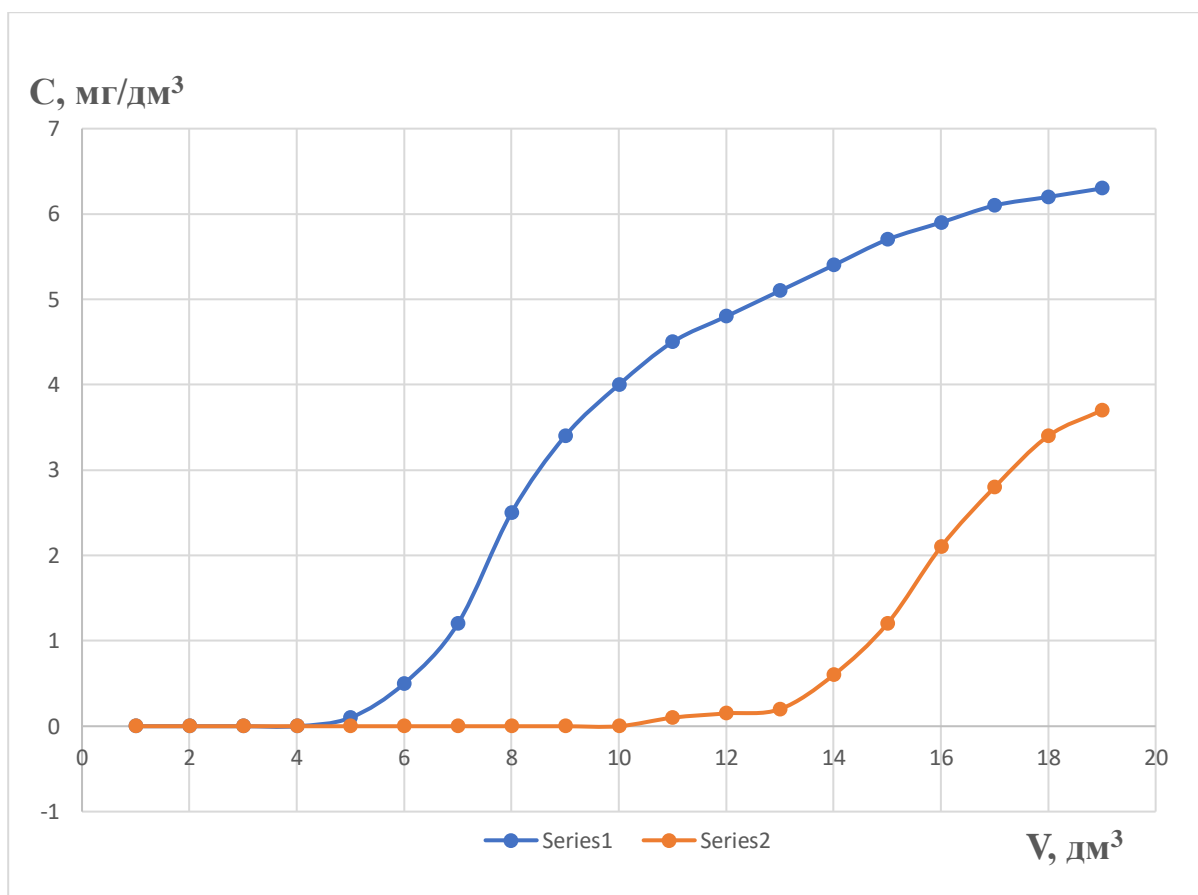


Рисунок 16 - Порівняльні результати дослідження видалення заліза Fe^{2+} (II) з розчину між катіонітом Ку-2-8 (ряд 1) з видаленням активованим вугіллям Ecosoft ECOCARB в суміші з каталітичною засипкою KDF F (10/1) (ряд 2).

3.3 Визначення ефективності очищення води від іонів заліза Mn^{2+} (II) з води через фільтрувальне завантаження KDFP-Пінополістирол-Руголох.

В якості зернистого завантаження фільтрів використовуються природні та штучні матеріали. В роботі досліджувалися важкі завантаження (пісок, щебінь, цеоліт) та плаваючі (пінополістирол), для яких потрібно призначати певний гранулометричний склад, товщину шару і, відповідно цьому, швидкість фільтрування. Пінополістирольне завантаження має ряд переваг в порівнянні з «важким» завантаженням.

Тому, використання фільтрів з пінополістирольним завантаженням є економічно обґрунтованим [20].

Властивості пінополістирольних гранул.

Гранульний пінополістирол: він легкий, набагато легше води (щільність приблизно 0,02 – 0,03 г/куб. см, або всього 20 – 30 грам на літр об'єму), і помітно легше практично всіх інших штучних утеплювачів і наповнювачів (крім, можливо, синтепону); володіє низьким водопоглинанням і позитивною плавучістю; пінопласт в гранульованій формі розсипом слабо вбирає вологу (тільки поверхнєве намокання – змочування), і швидко сохне при просушуванні; володіє низьким коефіцієнтом теплопровідності 0,04 – 0,05 Вт/мК; в масованому ущільненому стані являє собою прекрасний термоізолятор (так само як і його листовий аналог); гранульована форма звичайного пінопласту надає йому особливих корисних споживчих властивостей - здатність заповнювати насипом (або задуванням) важкодоступні порожнини самої складної геометрії; поміщений в еластичну оболонку, він дозволяє їй зберігати свій початковий об'єм при будь-яких довільних змінах форми.

Здатність до (безболісного) нормування її кількості: практично завжди існує можливість у певний обсяг (місткість, порожнину) додати (досипати) додаткову кількість пінопластової крихти, або відібрати (відсипати) з нього її деяку кількість.

Хороша поверхнєва змочуваність водою: здатність в ущільненому стані до утворення дрібно-пористих газу - і гідро-проникних структур, здатних ефективно фільтрувати потік середовища; легка спіклівість гранул пінополістиролу між собою, що дозволяє застосовувати їх для швидкого виготовлення різноманітних форм (різного призначення) в напівкустарних умовах, без застосування складного фабричного обладнання.

Види гранул пінополістиролу

Гранули сипучого пінополістиролу випускаються різного розміру (діаметра), від 0,5 мм до 5 мм і вище. У торговельній мережі насипний

пінополістирол в гранулах реалізується в великій тарі (мішках) різної ємкості, від 10 літрів до 500 літрів.

Загальний вигляд гранульованого полістиролу наведено на рисунку 17.



Рисунок 17 - Загальний вигляд гранульованого полістиролу

На практиці розрізняють сипучий гранульний пінополістирол двох видів:

1. Первинна гранула – спочатку фабрикується в розсипному вигляді. Характеризується рівномірністю розмірів окремих гранул, і їх приблизно правильної кулястої формою. Первинний гранульний пінополістирол гранично текучий і рухливий, найбільш універсальний в застосуванні. Але в той же час він дещо дорожчий за ціною.

2. Вторинний пінопласт – по суті, це подрібнений (перемелений) спочатку листовий або плитовий пінопласт, результат його вторинної переробки. Характеризується відносною нерівномірністю розмірів і форми окремих гранул, меншою плинністю і рухливістю, більшою питомою вагою, ніж первинна пінополістирольна гранула. Але в той же час "вторинка" вельми приваблива за ціною.

Особливі характеристики засипки PYROLOX.

Pyrolox – природний мінерал на основі діоксиду марганцю являє гранульоване завантаження фільтра для видалення заліза, марганцю та сірководню.

Марганець з води на фільтрувальній засипці Pyrolox окислюється і затримується у завантаженні з наступним видаленням при зворотному промиванні, при цьому використання додаткових хімічних речовин при регенерації не потрібно, завантаження є дуже міцним матеріалом і ніякі речовини із завантаження не вимиваються і не потрапляють у воду

Pyrolox має велику ємність і успішно підтримує дуже низькі концентрації забруднень у обробленій воді, може бути використаний у поєднанні з аерацією, хлоруванням, озонуванням та іншими методами додаткової обробки у випадках, коли вихідна вода містить великі концентрації забруднень. Хлор та інші окислювачі прискорюють реакцію каталізу.

Фізичні властивості каталітичного завантаження Pyrolox наведено в таблиці 7.

Таблиця 7- Фізичні властивості каталітичного завантаження Pyrolox.

№	Характеристика	Величина	Одиниці виміру
1	Колір	Чорний	-
2	Щільність	1,25	кг/дм ³
3	Розширення шару при зворотній промивці	15-30	%
4	Вільний простір від об'єму фільтра	40	%
5	Коефіцієнт однорідності	1,7	%
6	Розмір гранул	1,5	мм

Результати дослідження видалення марганцю Mn^{2+} (II) через каталітичне фільтрувальне завантаження Pyrolox з розчину в дистильованій воді, при початковій концентрації $[Mn^{2+}] = 5$ мг/мл ($V_i = 10$ см³) наведено таблиці 8.

Таблиця 8 – Результати дослідження видалення марганцю Mn^{2+} (II) через каталітичне фільтрувальне завантаження Руголох з розчину в дистильованій воді, при початковій концентрації $[Mn^{2+}] = 5$ мг/мл ($V_i = 10$ см³)

№	$V_{пр}$, дм ³	Mn^{2+} , мг/дм ³
1	2	0
2	4	0
3	6	0
4	8	0
5	10	0
6	12	0
7	14	0
8	16	0
9	18	0
10	20	0
11	22	0
12	24	0
13	26	0,01
14	28	0,02
15	30	0,05
16	32	0,15
17	34	0,18
18	36	0,24
19	38	0,74

Динаміка процесу дослідження видалення марганцю Mn^{2+} (II) через

каталітичне фільтрувальне завантаження Руголох з розчину в дистильованій воді, при початковій концентрації $[Mn^{2+}] = 5$ мг/мл ($V_i = 10$ см³) наведено на рисунку 18.

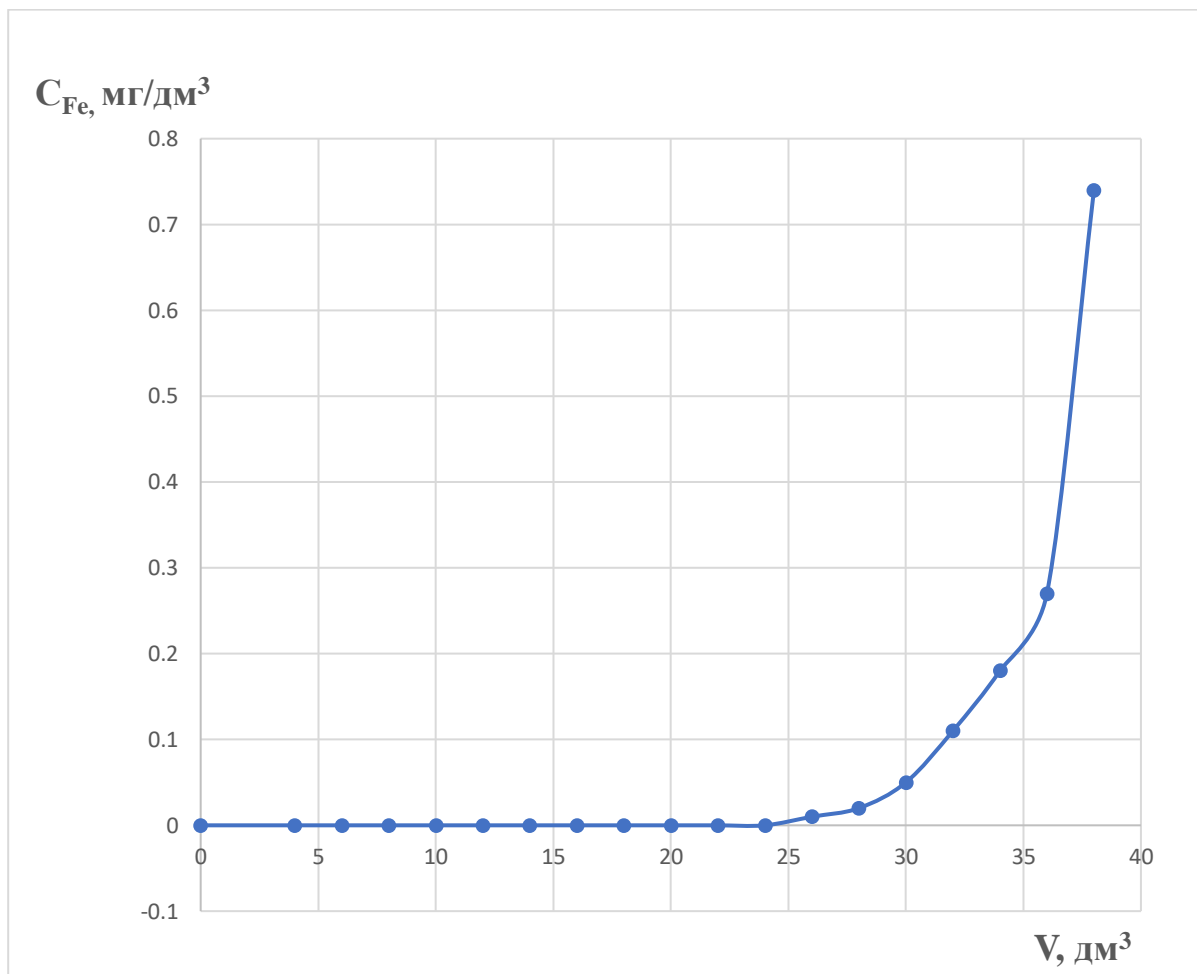


Рисунок 18 - Динаміка процесу дослідження видалення марганцю Mn^{2+} (II) через каталітичне фільтрувальне завантаження Руголох з розчину в дистильованій воді, при початковій концентрації $[Mn^{2+}] = 5$ мг/мл ($V_i = 10$ см³)

Результати дослідження видалення марганцю Mn^{2+} (II) через фільтрувальне завантаження KDF F–Пінополістирол-Руголох з розчину в дистильованій воді, при початковій концентрації $[Mn^{2+}] = 5$ мг/мл ($V_i = 10$ см³) наведено таблиці 9.

Таблиця 9 – Результати дослідження видалення марганцю Mn^{2+} (II) через фільтрувальне завантаження KDF F–Пінополістирол-Руголох з розчину в дистильованій воді, при початковій концентрації $[Mn^{2+}] = 5$ мг/мл ($V_i = 10$ см³)

№	$V_{пр}$, дм ³	Mn^{2+} , мг/дм ³
1	2	0
2	4	0
3	6	0
4	8	0
5	10	0
6	12	0
7	14	0
8	16	0
9	18	0
10	20	0
11	22	0
12	24	0
13	26	0
14	28	0
15	30	0
16	32	0
17	34	0,04
18	36	0,09
19	38	0,19

Результати дослідження видалення марганцю Mn^{2+} (II) через фільтрувальне завантаження KDF F–Пінополістирол-Руголох з розчину в дистильованій воді, при початковій концентрації $[Mn^{2+}] = 5$ мг/мл ($V_i = 10$ см³) наведено на рисунку 19.

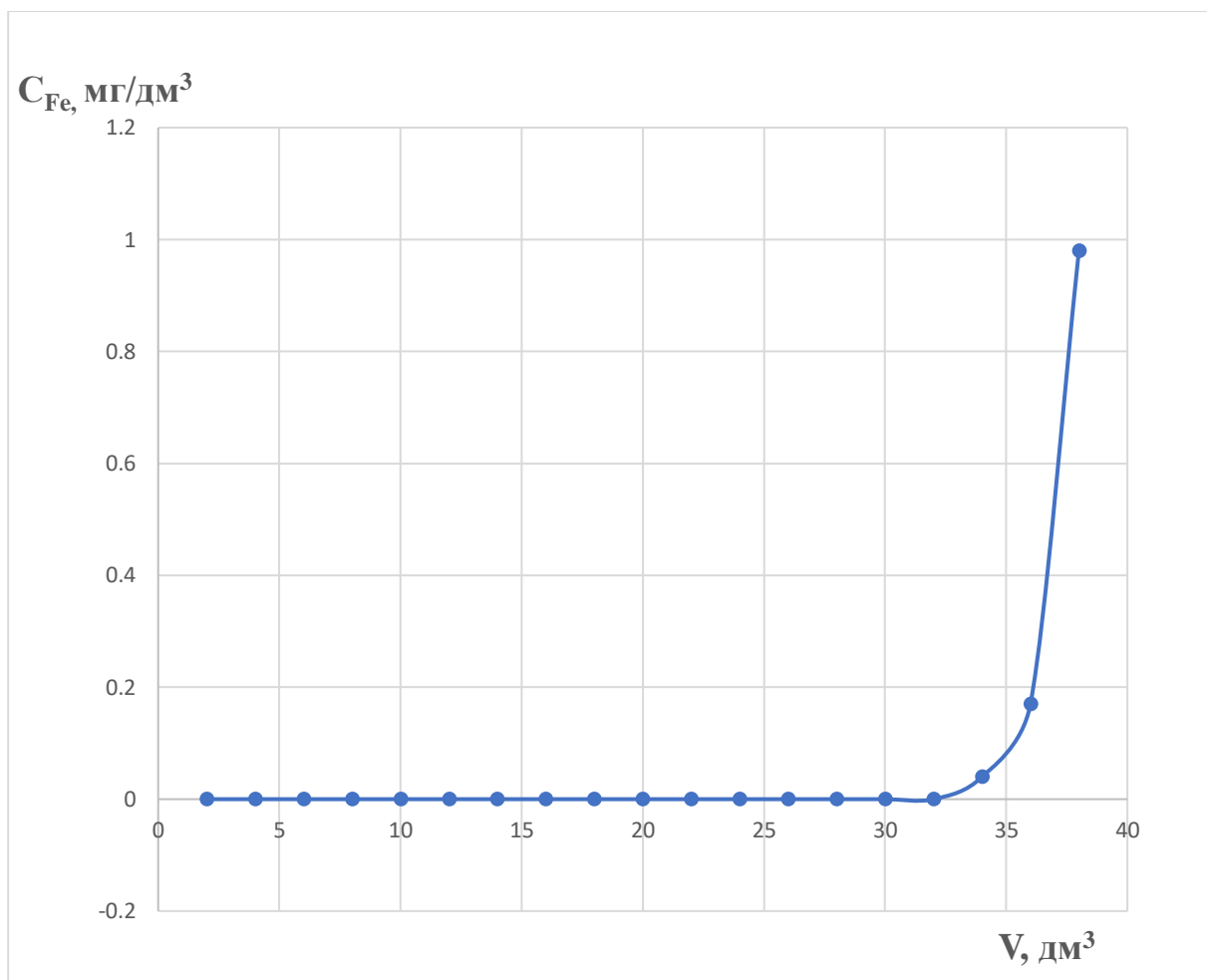


Рисунок 19 - Результати дослідження видалення марганцю Mn^{2+} (II) через фільтрувальне завантаження KDFE–Пінополістирол-Руголох з розчину в дистильованій воді, при початковій концентрації $[Mn^{2+}] = 5$ мг/мл ($V_i = 10$ см³)

Порівняльні результати дослідження динаміки видалення марганцю Mn^{2+} (II) через фільтрувальне завантаження Руголох та KDF F–Пінополістирол-Руголох з розчину в дистильованій воді, при початковій концентрації $[Mn^{2+}] = 5$ мг/мл ($V_i = 10$ см³) наведено в таблиці 10.

Таблиця 10 – Порівняльні результати дослідження динаміки видалення марганцю Mn^{2+} (II) через фільтрувальне завантаження Руголох та KDF F– Пінополістирол-Руголох з розчину в дистильованій воді, при початковій концентрації $[Mn^{2+}] = 5$ мг/мл ($V_i = 10$ см³)

№	$V_{пр}$, дм ³	Mn^{2+} , мг/дм ³ Руголох	Mn^{2+} , мг/дм ³ KDF F– Пінополістирол- Руголох
1	0	0	0
2	2	0	0
3	4	0	0
4	6	0	0
5	8	0	0
6	10	0	0
7	12	0	0
8	14	0	0
9	16	0	0
10	18	0	0
11	20	0	0
12	22	0	0
13	24	0,01	0
14	26	0,02	0
15	28	0,05	0
16	30	0,11	0
17	32	0,18	0
18	34	0,27	0
19	36	0,47	0,03
20	38	0,74	0,09
21	42	0,97	0,19

Порівняльні результати дослідження динаміки видалення марганцю Mn^{2+} (II) через фільтрувальне завантаження Руголох та KDF F–Пінополістирол-Руголох з розчину в дистильованій воді, при початковій концентрації $[Mn^{2+}] = 5$ мг/мл ($V_i = 10$ см³) наведено на рисунку 20.

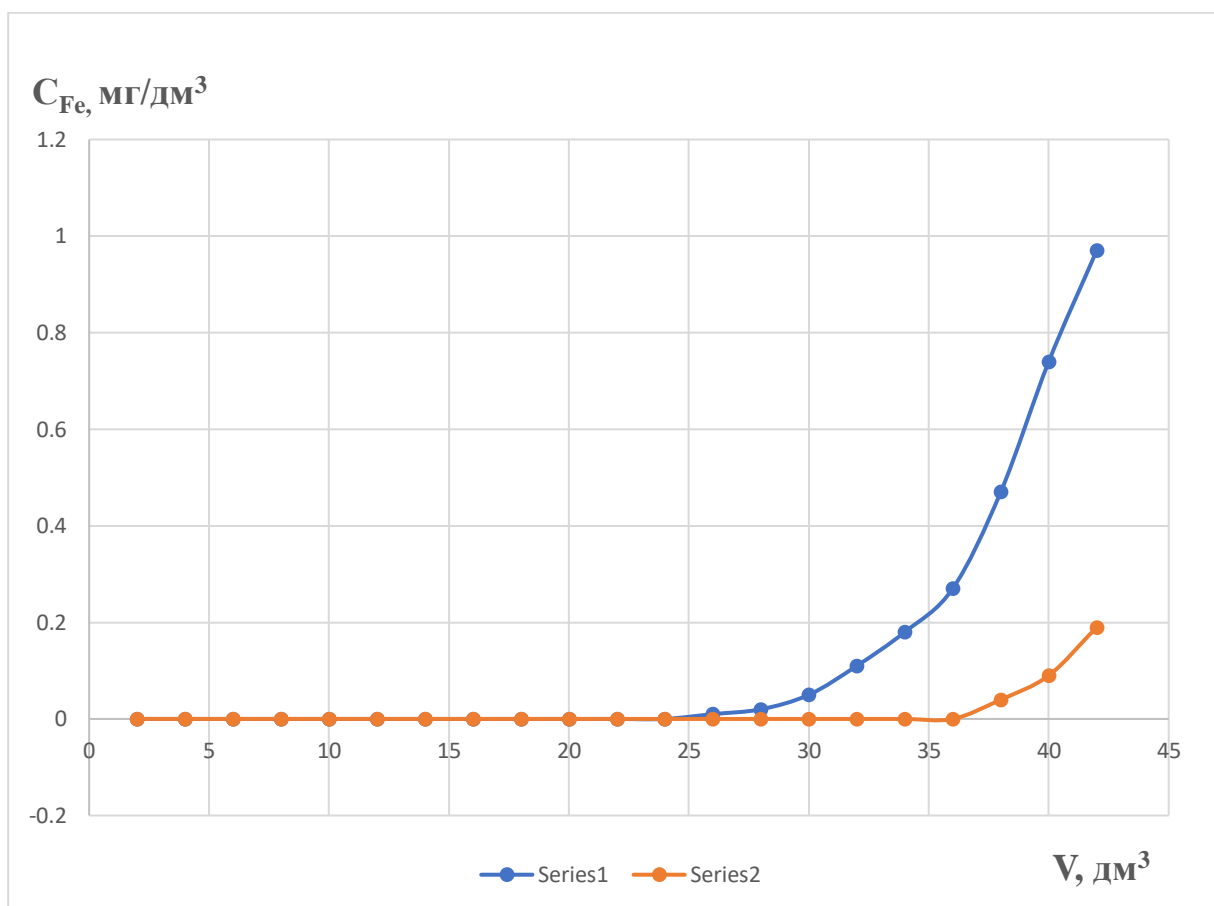


Рисунок 20 - Порівняльні результати дослідження динаміки видалення марганцю Mn^{2+} (II) через фільтрувальне завантаження Руголох та KDF F–Пінополістирол-Руголох з розчину в дистильованій воді, при початковій концентрації $[Mn^{2+}] = 5$ мг/мл ($V_i = 10$ см³)

В процесі визначення ефективності каталітичних процесів при очищенні води від іонів марганцю (Гомеля М.Д., Твердохліб М.М., Возна І.П.) здійснювали очищення води від іонів марганцю за допомогою аніоніту АВ-17-8, що оброблений

перманганатом калію в MnO_4^- формі, використовуючи його в якості каталітичного фільтрувального завантаження.

Результати дослідження видалення марганцю Mn^{2+} (II) через фільтрувальне завантаження за допомогою аніоніту АВ-17-8, що оброблений перманганатом калію в MnO_4^- формі наведено в таблиці 11 .

Таблиця 11 - Результати дослідження видалення марганцю Mn^{2+} (II) через фільтрувальне завантаження за допомогою аніоніту АВ-17-8, що оброблений перманганатом калію в MnO_4^- формі.

№	$V_{\text{пр}}, \text{дм}^3$	$\text{Mn}^{2+}, \text{мг/дм}^3$ АВ-17-8 в MnO_4^- формі
1	0	0
2	1,5	0
3	2	0,34
4	4	1,47
5	8	3,64
6	10	4,74
7	14	5
8	16	5
9	18	5
10	20	5
11	22	5

Результати дослідження видалення марганцю Mn^{2+} (II) через фільтрувальне завантаження за допомогою аніоніту АВ-17-8, що оброблений перманганатом калію в MnO_4^- формі наведені на рисунку 21.

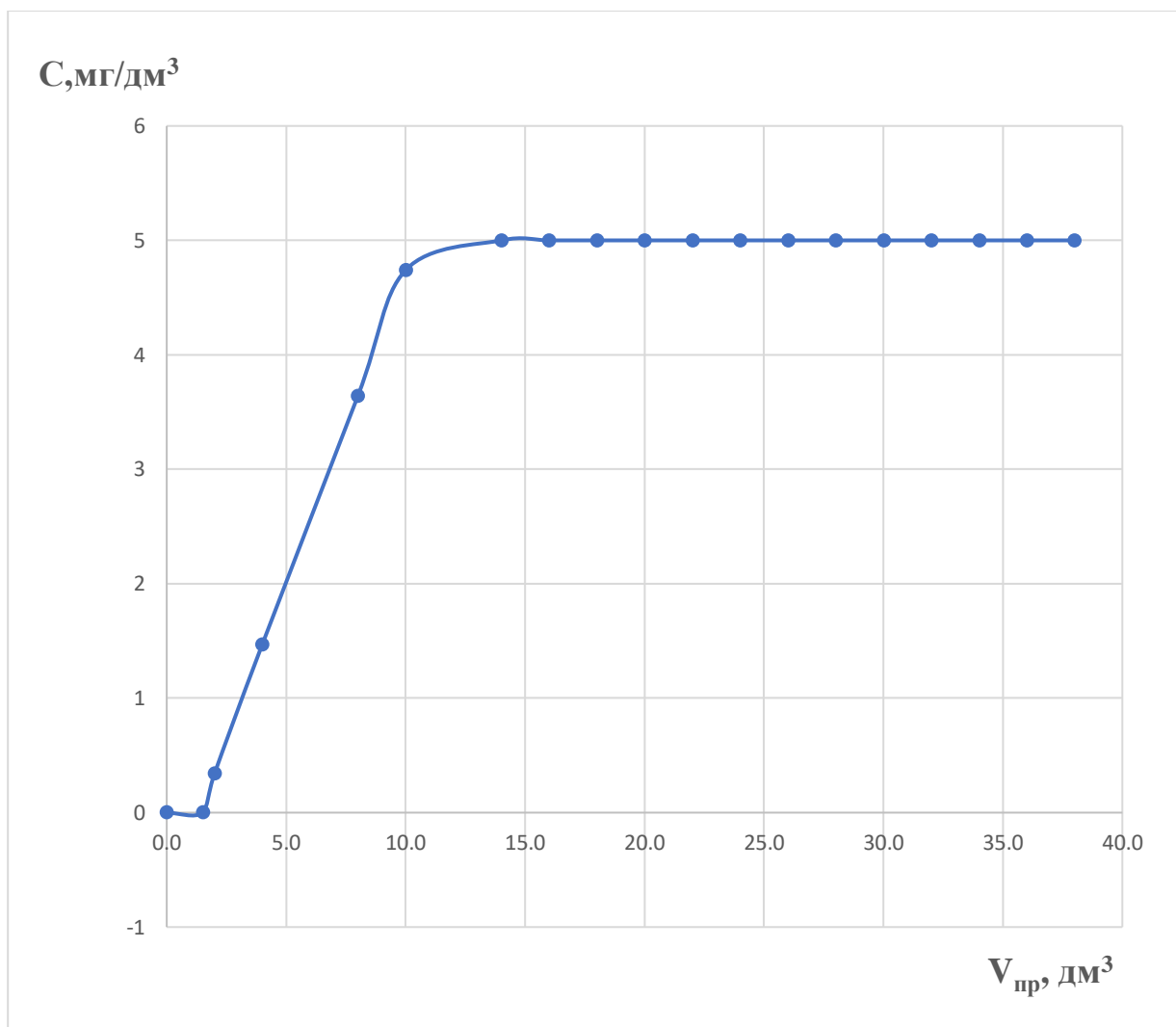


Рисунок 21 - результати дослідження видалення марганцю Mn^{2+} (II) через фільтрувальне завантаження за допомогою аніоніту АВ-17-8, що оброблений перманганатом калію в MnO_4^- формі.

Порівняльні результати дослідження видалення марганцю Mn^{2+} (II) через фільтрувальне завантаження: Пінополістиол; KDFP-Пінополістирол-Руголох; з завантаженням аніоніту АВ-17-8, що оброблений перманганатом калію в MnO_4^- формі, з розчину в дистильованій воді, при початковій концентрації $[\text{Mn}^{2+}] = 5$ мг/мл ($V_i = 10 \text{ см}^3$) наведено таблиці 12.

Таблиця 12- Порівняльні результати дослідження видалення марганцю Mn^{2+} (II) через фільтрувальне завантаження: Пінополістиол; KDF F-Пінополістирол-Руголох; з завантаженням аніоніту АВ-17-8, що оброблений перманганатом калію в MnO_4^- формі, з розчину в дистильованій воді, при початковій концентрації $[Mn^{2+}] = 5$ мг/мл ($V_i = 10$ см³)

№	$V_{пр}$, дм ³	Mn^{2+} , мг/дм ³ Руголох	Mn^{2+} , мг/дм ³ KDF F- Пінополістирол- Руголох	Mn^{2+} , мг/дм ³ АВ-17-8, в MnO_4^- формі
1	0	0	0	0
2	2	0	0	0,34
3	4	0	0	0,47
4	6	0	0	0
5	8	0	0	3,64
6	10	0	0	4,740
7	12	0	0	5
8	14	0	0	5
9	16	0	0	5
10	18	0	0	5
11	20	0	0	5
12	22	0	0	5
13	24	0,01	0	5
14	26	0,02	0	5
15	28	0,05	0	5
16	30	0,11	0	5
17	32	0,18	0	5
18	34	0,27	0	5
19	36	0,47	0,03	5
20	38	0,74	0,09	5
21	42	0,97	0,19	5

Порівняльні результати дослідження видалення марганцю Mn^{2+} (II) через фільтрувальне завантаження: Пінополістиол; KDFP-Пінополістирол-Руголох; з завантаженням аніоніту АВ-17-8, що оброблений перманганатом калію в MnO_4^- формі, з розчину в дистильованій воді, при початковій концентрації $[Mn^{2+}] = 5$ мг/мл ($V_i = 10$ см³) наведено на рисунку 22 .

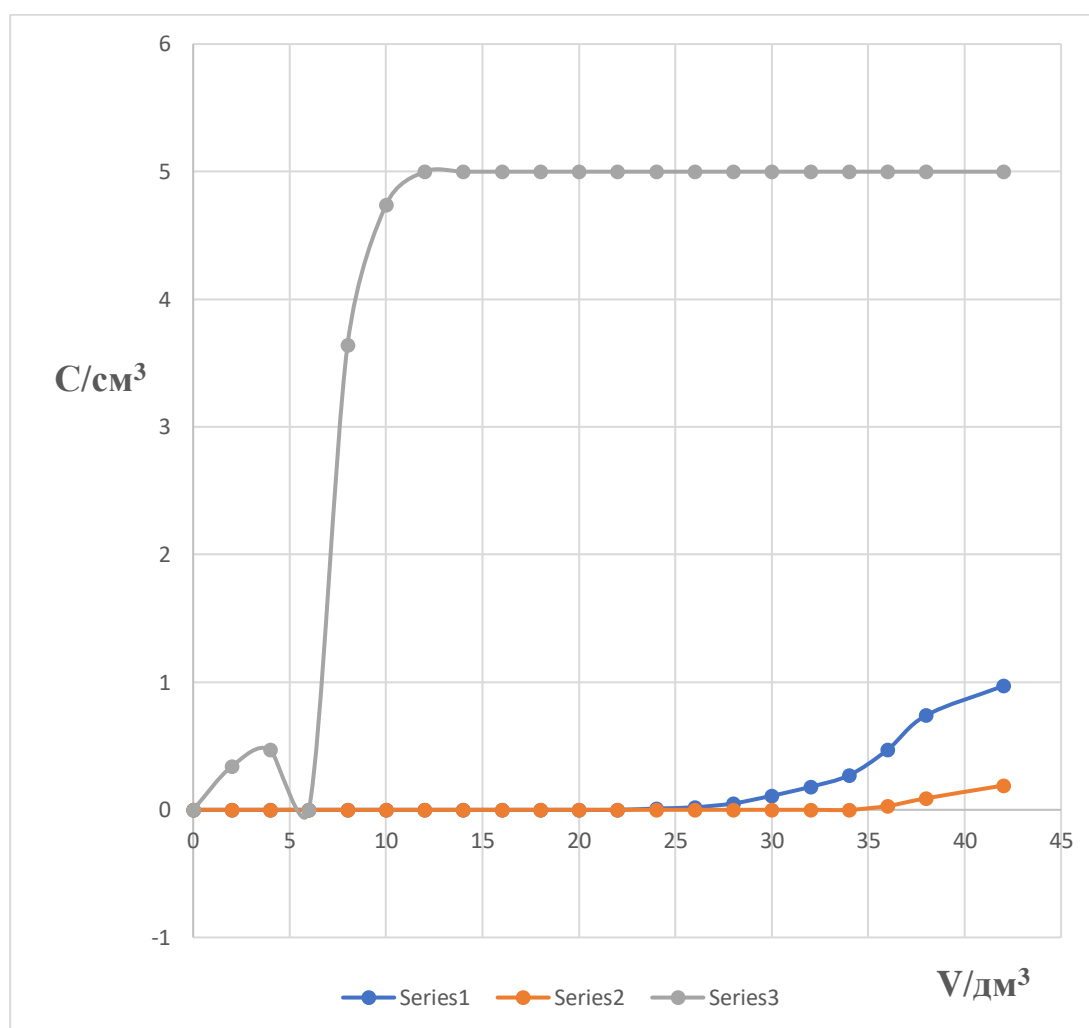


Рисунок 22 - Порівняльні результати дослідження видалення марганцю Mn^{2+} (II) через фільтрувальне завантаження: Пінополістиол; KDFP-Пінополістирол-Руголох; з завантаженням аніоніту АВ-17-8, що оброблений перманганатом калію в MnO_4^- формі, з розчину в дистильованій воді, при початковій концентрації $[Mn^{2+}] = 5$ мг/мл ($V_i = 10$ см³)

Висновки

1. Огляд джерел науково-технічної інформації та проведеного експерименту показав, що на сьогодні є перспективними фізико-хімічні методи очищення води з використанням каталітичного фільтруючого завантаження.

2. У роботі наведено методи за допомогою яких проводились вивчення процесів переробки модельних розчинів води, що містять залізо та марганець.

3. Дослідження проводили на кокосовому гранульованому активованому вугіллі Ecosoft ECOCARB, засипці KDFF, пінополістиролі.

4. Досліджено видалення іонів заліза сумішшю активованого вугілля Ecosoft ECOCARB з каталітичною засипкою KDFF.

5. Досліджено видалення іонів марганцю через каталітичне фільтрувальне завантаження Руголох, KDFF–Пінополістирол-Руголох.

6. Проаналізовано видалення заліза з модельного розчину каталітичним фільтрувальним завантаженням суміші засипки KDFF та активованого вугілля Ecosoft ECOCARB.

7. Проаналізовано видалення марганцю з модельного розчину при використанні фільтрувального завантаження Руголох пілотною фільтрувальною системою KDFF–Пінополістирол-Руголох.

8. Доведено що видалення заліза з модельного розчину проходить краще з використанням каталітичного фільтрувального завантаження суміші засипки KDFF та активованого вугілля Ecosoft ECOCARB ніж на катіоніті КУ-2-8 в Fe^{2+} формі.

9. Доведено що видалення марганцю з модельного розчину проходить краще з використанням пілотної фільтрувальної системи KDFF–Пінополістирол-Руголох ніж на каталітичному фільтрувальному завантаженні Руголох.

Перелік джерел посилання

1. Гусятинський М.В. Екологічно-економічні проблеми питного водопостачання в Україні / М.В. Гусятинський, Т.М. Чорна // Вода: проблеми та шляхи вирішення: зб. статей науково-практичної конференції з міжнародною участю, 6-8 липня 2016 р., Рівне: 2016. – С. 53-59.

2. Ціпук В.Я. Аналіз попереднього фізико-хімічного очищення промислових стічних вод / В.Я. Ціпук, Л.А. Саблій // Чиста вода: Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти: зб. тр. VI міжнародної науково-практичної конференції, 14-15 листоп. 2019 р., Київ: КПІ, 2019. – С. 210-211.

3. Кравченко О.В. Оцінка ефективності застосування завантажень при біотехнологічно інтенсифікованому процесі знезалізнення та деманганзації води на швидких фільтрах / О.В. Кравченко, О.С. Панченко // Наукові вісті Національного технічного університету України "Київський політехнічний інститут". - Київ, 2017, № 6. – С. 14-19.

4. Кравченко О.В. Вплив озону і перекису водню на інтенсифікацію біологічної та фізико-хімічної складових процесу знезалізнення та деманганзації води // Наукові вісті Національного технічного університету України "Київський політехнічний інститут". - 2016. - № 6. – С. 7-14.

5. Ободович О. М. Дослідження впливу конструктивних та гідродинамічних параметрів аераційно-окиснювальної установки роторного типу на процес знезалізнення питної води [Електронний ресурс] / О. М. Ободович, В. В. Сидоренко // Наукові праці Одеської національної академії харчових технологій. – 2017. – Т. 81, вип. 1. – С. 75–79.

6. Вербовський О. В. Вплив аерації на зниження вмісту заліза у природній воді / О. В. Вербовський, Х. П. Качан, В. В. Іванів // Теорія і практика будівництва: Вісник Національного університету "Львівська політехніка". – 2011. – № 697 : – С. 51–54.

7. Чернова Н.М. Видалення іонів Mn з водних розчинів фільтруючими матеріалами різного походження / Н.М.Чернова , О.О. Савченко, І.В. Якупова, К.В.Головач // Вода і водоочистні технології: Науково-технічні вісті.№1(22) - м. Київ, 2018 рік - С.3-10

8.Дудник С.В., Євтушенко М.Ю. Водна токсикологія: основні теоретичні положення та їхнє практичне застосування [Монографія] / С.В.Дудник, М.Ю.Євтушенко. – Київ: Вид-во Українського фітосоціологічного центру, 2013. – 297 с.

9.Перепелиця О.П. Екохімія та ендоекологія елементів: Довідник з екологічного захисту / О.П.Перепелиця. – Київ: НУХТ, Екохім, 2004. – 736 с.

10. Сорокіна К. Б. Спеціальні методи водопідготовки: Конспект лекцій (для студентів 5-6 курсів денної і заочної форм навчання спеціальностей 7.06010108 «Водопостачання та водовідведення» та 7.06010302 «Раціональне використання і охорона водних ресурсів»)/ К. Б. Сорокіна; Харк. нац. ун-т міськ. госп-ва ім. О. М. Бекетова. – Х. : ХНУМГ, 2014. – 96 с.

11. ДБН В.2.5-74:2013. Водопостачання. Зовнішні мережі та споруди. Основні положення проектування. К, 2013. 172 с.

12. Стасюк С.Р. Аналіз процесів знезалізнення і зм'якшення води при її вапнуванні та висхідному фільтруванні через плаваюче завантаження // Меліорація і водне господарство: Інститут водних проблем і меліорації НААН, м.Київ, 2017 рік – С.318 - 323

13.Шестопалов О.В., Гетта О.С., Рикусова Н.І. Сучасні методи очищення стічних вод харчової промисловості [електронний ресурс] // Режим доступу: <https://doi.org/10.32846/2306-9716-2019-2-25-4>

14. Яворський В.Т., Савчук Л.В., Рубай О.І. Перспективні напрямки очищення свердловинних вод від сполук феруму [електронний ресурс] // Режим доступу: <http://ena.lp.edu.ua/bitstream/ntb/10802/1/13.pdf>

15. Волкова Л. А., Орлов В. О. Екологічні аспекти використання поверхневих вод західного Полісся України. / Л. А. Волкова, В. О. Орлов // Published by V. I. Vernadskiy Taurida National University, Simferopol, Ukraine. Экосистемы, их оптимизация и охрана. 2012. Вып. 6. С. 242–250.

16. Технологія та обладнання одержання питної та технічної води: Практикум (Частина 2). [Електронний ресурс]: навчальний посібник для студ. спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія», спеціалізації «Хімічні технології неорганічних речовин та водоочищення» / Н.М. Толстопалова, М.І. Літинська, Т.І. Обушенко, І.М. Астрелін, О.В. Сангінова; КПІ ім. Ігоря Сікорського – Електронні текстові дані (1 файл: 8,12 Мбайт). – Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2020. – 181 с

17. Кравченко О.В., Панченко О.С. Оцінка ролі фізико-хімічних процесів при знезалізненні і деманганациї води на фільтрах з цеолітовим завантаженням [електронний ресурс] // Режим доступу: http://etevk.org.ua/?page_id=1501

18. Долінський А.А., Ободович О.М. Екологічні проблеми при підготовці питної і технологічної води. / А.А. Долінський, О.М.Ободович // Вісн. НАН України. - 2018, № 3, С. 49 - 55.

19. Михайленко В.Г., Любавіна О.О., Аксьонова О.Ф. Вплив природи зернистого завантаження на ефективність знезалізнення води / В.Г. Михайленко, О.О. Любавіна, О.Ф. Аксьонова // Вісник Харківського національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”: Зб. наук. пр. – Харків: НТУ “ХПІ”. – 2006. – №12. – С. 141-145.

20. Мартинов С.Ю., Орлова А.М., Куницький С.О. Пінополістирольні фільтри в схемах контактного знезалізнення води / С.Ю. Мартинов, А.М. Орлова, С.О. Куницький // Науковий вісник будівництва: Т. 87, №1, 2017. – С. 148-151

21. Куницький С. О., Мічута О. Р. / Підготовка піземних залізовмісних вод для підприємств населення / С. О. Куницький, О. Р. Мічута // Матеріали 3-ї міжнародної науково-практичної конференції «Водопостачання та водовідведення: проектування, будова, експлуатація, моніторинг» / уклад.: Д. Орачевська, Н. Вронська. – Львів: Видавництво Львівської політехніки, 2019. – С. 234 - 236

22. Гомеля М.Д., Твердохліб М.М., Мігранова В.О. Каталітичне окиснення заліза в процесах знезалізнення природних та стічних вод / М.Д. Гомеля, М.М. Твердохліб, В.О. Мігранова // Матеріали XXI Міжнародної науково-практичної конференції «Екологія. Людина. Суспільство», м. Київ, Україна, 2020 р. – С.191 - 193

23. Гомеля М.Д., Твердохліб М.М. Знезалізнення води за допомогою суміші іонообмінних матеріалів / М.Д. Гомеля, М.М. Твердохліб, В.О. Мігранова // Науково-практичний журнал. Екологічні науки № 1(24). Т. 1, Київ – 2019 р. - С.165 - 169

24. 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, № 10. Київ – 2014 р. - С.165 – 169

25. Чернова Н.М. , Савченко О.О. , Якупова І.В. , Головач К.В. / Видалення іонів Mn з водних розчинів фільтруючими матеріалами різного походження. / Н.М. Чернова, О.О. Савченко, І.В. Якупова, К.В. Головач // Вода і водоочистні технології. Науково-технічні вісті·№1(22). Київ – 2018 р. - С.3 – 10

26. Твердохліб М.М., Гомеля М.Д. / Сорбційно каталітичне очищення води від сполук марганцю. / М.М.Твердохліб, М.Д. Гомеля // Вчені записки ТНУ імені В.І. Вернадського. Серія: технічні науки. Том 30 (69) Ч. 2 № 3. Київ – 2019 р. - С.42 – 46

27. Возна І.П., Твердохліб М.М., Гомеля М.Д. / Визначення ефективності сорбційних та каталітичних процесів при очищенні води від іонів марганцю. / І.П. Возна, М.М. Твердохліб, М.Д. Гомеля // Матеріали XXI Міжнародної науково-практичної конференції «Екологія. Людина. Суспільство», Київ – 2020 р. – С.132 – 135

28. Шевченко Т. О., Васленко А. В. / Вивчення методів знезалізнення питної води / Т. О. Шевченко, А. В. Васленко // Вода. Екологія. Суспільство: Тези доповідей та інформаційні матеріали V Міжнародної науково-технічної

конференції, Харків, 1–2 жовтня 2020 р. / За ред. К. Б. Сорокіної ; Харків. нац. ун-т міськ. госп-ва ім. О. М. Бекетова. – Харків: ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 2020. – С.98 – 100

29. Сорокіна К. Б. Спецкурс з очистки природних вод : конспект лекцій для студентів 1–2 курсів денної і заочної форм навчання другого (магістерського) рівня вищої освіти спеціальності 194 – Гідротехнічне будівництво, водна інженерія та водні технології / К. Б. Сорокіна ; Харків. нац. ун-т міськ. госп-ва ім. О. М. Бекетова. – Харків : ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 2019. – С.44 – 46