

5. Шаблій Т.О. Синтез коагулянтів для інтенсифікації процесів освітлення води // Восточно-Европейський журнал передових технологій. 2012. 6 (59), С. 23–28.
 6. Шаблій Т.О. Розробка доступних коагулянтів для інтенсифікації освітлення природних вод // Восточно-Европейський журнал передових технологій. 2012. 6 (60), С. 6–11.
 7. Гомеля М.Д., Крисенко Т.В., Трохименко Г.Г. Оцінка ефективності коагулянтів, синтезованих із відходів виробництв алюмінію, при очищенні води // Интегрированные технологии и энергосбережение: Збірник наукових праць за матеріалами XVII Міжнародної науково-практичної конференції. 2017. 4. С. 80 – 84.
 8. Iqbal A., Zahra N. Coagulation efficiency comparison of natural and its blended coagulant with alum in water treatment // Desalination and Water Treatment. 2018. 109. P. 188–192.
 9. Janna H. Effectiveness of using natural materials as a coagulant for reduction of water turbidity in water treatment // World Journal of Engineering and Technology. 2016. 4. P. 505-516.
 10. Nutiu E. Waste Water Treatment Using a New Type of Coagulant // Procedia Technology. 2015. 19. P. 479–482.
 11. Лурье Ю.Ю., Рыбникова А.И. Химический анализ производственных сточных вод. М.: «Химия», 1974. 336 с.
-

УДК 628.161.2:546.71

**ГОМЕЛЯ М.Д., д.т.н., професор; ТВЕРДОХЛІБ М.М., к.т.н., асистент; ВОЗНА І.П., магістрант
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»**

МЕХАНІЗМ СОРБЦІЙНО-КАТАЛІТИЧНОГО ОЧИЩЕННЯ ВОДИ ВІД ІОНІВ МАРГАНЦЮ

В роботі представлені результати по вивченню процесів очищення води від іонів Mn^{2+} при використанні іонного обміну та каталітичного окислення. Показано, що сильнокислотні катіоніти добре сорбують іони марганцю в кислій та сольовій (Na^+) формі, задовільно сорбують марганець в Ca^{2+} формі. При використанні катіоніту модифікованого магнетитом видалення іонів Mn^{2+} із водних розчинів відбувається як за рахунок іонного обміну, незалежно від форми іоніту, так і за рахунок окислення на каталізаторі (магнетиті) в присутності розчиненого в воді кисню.

Ключові слова: іони марганцю, магнетит, сорбент, катіоніт, каталізатор, оксид марганцю.

DOI: 10.20535/2617-9741.3.2020.217906

© Гомеля М. Д., Твердохліб М. М., Возна І. П., 2020.

Постановка проблеми. На сьогодні в Україні залишилося дуже мало джерел водопостачання, які можна віднести до першої категорії за якістю води. Це стосується і підземних вод, включаючи артезіанські свердловини. Особливо часто води з артезіанських свердловин забруднені нітратами, іонами заліза та марганцю [1]. І якщо від нітратів воду легко очищати методом іонного обміну [2], від іонів заліза методом каталітичного окислення [3], то при очищенні води від іонів марганцю існують певні проблеми. Насамперед іони Mn^{2+} окислюються лише за високих значень рН середовища в присутності специфічних каталізаторів. Іонообмінне їх вилучення мало ефективно в присутності іонів жорсткості, коли концентрація останніх значно переважає вміст іонів марганцю. Вміст іонів марганцю в артезіанських водах сягає 0,5-10 мг/дм³ (0,01-0,21 мг-екв/дм³), тоді як жорсткість таких вод може сягати 3-10 мг-екв/дм³[1]. Тому створення та вдосконалення існуючих методів очищення води від іонів марганцю є складною проблемою.

Аналіз попередніх досліджень. Якщо судити по літературним даним, то проблемі очищення води від марганцю приділяється значна увага [4-6]. Частіше за все використовують фільтрувальні завантаження із нанесеним на поверхню зерен каталізатором. Дуже часто активним компонентом каталізатора є оксид

марганцю – MnO_2 . Як основу фільтрувального завантаження використовують природні матеріали або модифіковані сорбенти, такі як базальтовий гравій, антрацит, кварцовий пісок, доломіт [7], полімерні матеріали [8], цеоліт, керамзит, кварцит та глини різного походження [9]. При цьому показано, що сорбенти, модифіковані MnO_2 є більш ефективними, ніж сорбенти, що модифіковані оксидами заліза [10].

Слід відмітити, що в світі широко використовують катализатори марок *Вігм* та *Greensand*. Перший отримують нанесенням плівки MnO_2 на носій, а другий отримують обробкою глауконіту перманганатом калію. Ефективним є сорбент катализатор, отриманий з природної марганцевої руди [11]. Проте всі ці катализатори є досить дефіцитними і дорогими та не завжди забезпечують необхідну ефективність вилучення сполук марганцю із води.

Метою роботи було створення доступного сорбенту-катализатора для вилучення марганцю з води, встановлення механізму вилучення іонів марганцю з води, оцінка ефективності створеного матеріалу для деманганзації води.

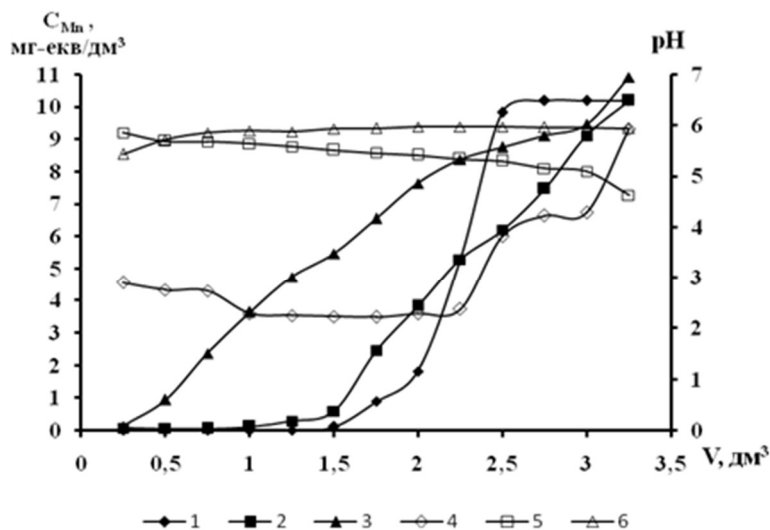
Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити наступні завдання:

- 1) оцінити ефективність сильнокислотних катіонітів при вилученні іонів марганцю з води;
- 2) визначити вклад іонного обміну та каталітичного окислення марганцю в процесах його вилучення на модифікованому магнетитом катіоніті;
- 3) оцінити ефективність модифікованих катіонітів при вилученні іонів марганцю із розведених розчинів.

Методика роботи. Для оцінки ефективності сильнокислотних катіонітів при іонообмінному вилученні іонів марганцю (II) через катіоніт КУ-2-8 в H^+ , Na^+ та Ca^{2+} формі, об'єм іоніту при цьому становив 10 см^3 , фільтрували розчини сульфату марганцю в дистильованій воді при концентрації Mn^{2+} від 280 до 340 мг/дм^3 , відбираючи проби об'ємом $0,25\text{ дм}^3$. Витрата розчину - $10\text{ см}^3/\text{хв}$. У відібраних пробах визначали залишковий вміст марганцю та рН середовища.

Як каталітичне завантаження використовували катіоніт КУ-2-8 модифікований магнетитом, за методикою, описаною в роботі [12]. Через даний катіоніт в Na^+ , Ca^{2+} та Mn^{2+} формі фільтрували розчини в артезіанській воді ($J = 4,3\text{ мг-екв/дм}^3$; $C(Ca^{2+}) = 3,5\text{ мг-екв/дм}^3$, $L = 4,2\text{ мг-екв/дм}^3$; $C(Cl^-) = 75\text{ мг/дм}^3$; $C(SO_4^{2-}) = 37\text{ мг/дм}^3$; $pH = 7,832$) з концентрацією іонів марганцю $5,0\text{--}20\text{ мг/дм}^3$ та розчин сульфату марганцю у дистильованій воді з концентрацією $Mn^{2+} - 340\text{ мг/дм}^3$. При використанні артезіанської води у відібраних пробах визначали концентрацію марганцю, рН середовища та залишкову жорсткість.

Виклад основного матеріалу. Як видно з літературних даних, наряду з оксидом марганцю (MnO_2) ефективним сорбентом важких металів є магнетит. Він є дієвим катализатором окислення іонів заліза у воді [14]. Крім того в роботі [12] показано, що даний катализатор, нанесений на сильнокислотний катіоніт забезпечує ефективне вилучення іонів марганцю з води. Проте із даної роботи не видно, які процеси визначають результат очищення води від іонів марганцю. Як правило при іонообмінному очищенні води, від іонів заліза на катіоніті КУ-2-8 ефективність очищення різко знижується при наявності у воді іонів жорсткості, а на катіоніті в Ca^{2+} формі сорбція іонів заліза практично не відбувається [15]. Тому автори роботи [12] вважали, що при переведенні катіоніту КУ-2-8 або модифікованого магнетитом катіоніту в Ca^{2+} форму іонообмінна складова в процесах вилучення марганцю (Mn^{2+}) є мізерно малою або виключена зовсім. Проте без експериментальної перевірки таке твердження не є переконливим. Тому на першому етапі досліджень було визначено повну динамічну обмінну ємність катіоніту КУ-2-8 в H^+ , Na^+ та Ca^{2+} формі (рис.1).



1, 2, 3 – зміна концентрації марганцю при використанні катіоніту в H^+ Na^+ та Ca^{2+} формах;
4, 5, 6 – зміна рН середовища при використанні катіоніту в H^+ Na^+ та Ca^{2+} формах

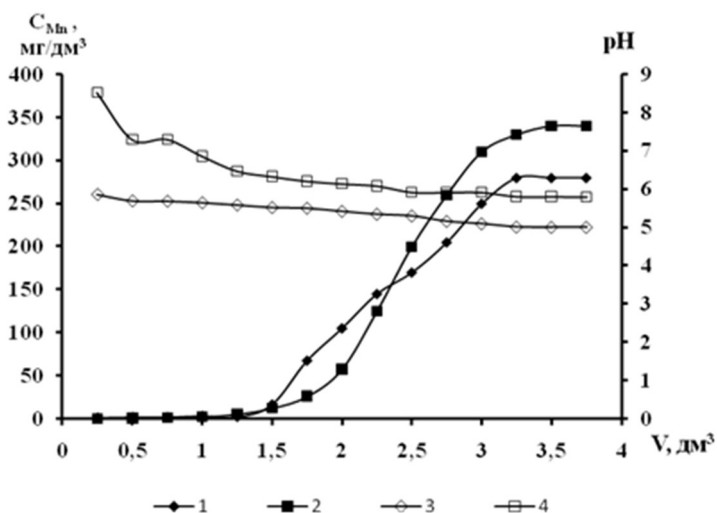
Рис. 1 – Вихідні криві сорбції іонів марганцю та зміна рН середовища при використанні катіоніту КУ-2-8 ($V_i = 10 \text{ см}^3$) в різних формах (ПОДС₁ = 2187 мг-екв/дм³; ПОДС₂ = 2169 мг-екв/дм³; ПОДС₃ = 1708 мг-екв/дм³)

Як видно з рис.1 при використанні іоніту в H^+ та Na^+ формах ефективність вилучення іонів Mn^{2+} на катіоніті КУ-2-8 була досить високою. Повна обмінна динамічна ємність (ПОДС), відповідно, сягала 2187 та 2169 мг-екв/дм³. Дещо меншою була ємність катіоніту по іонах Mn^{2+} в Ca^{2+} формі. В даному випадку ПОДС дорівнювало 1708 мг-екв/дм³. Тобто катіоніт в Ca^{2+} формі може сорбувати іони Mn^{2+} . Особливістю сорбції іонів марганцю в даному випадку є те, що вже в першій пробі залишкова концентрація марганцю сягала 5 мг/дм³, у другій – 26 мг/дм³, у третій 65 мг/дм³ і в подальшому була вища 100 мг/дм³. Тобто про повне вилучення марганцю в даному досліді не йдеться. До речі, при використанні катіоніту в H^+ та Na^+ формах також не вдалось досягнути концентрацій Mn^{2+} на виході нижчих 0,2-0,3 мг/дм³. Якщо судити по зміні рН середовища в даному процесі, то слід сказати, що при використанні катіоніту в H^+ формі рН розчину на початковому етапі падав до 2,226-2,899 і по мірі вичерпання ємності катіоніту зростав до 5,930. При використанні катіоніту в Na^+ та Ca^{2+} формах рН середовища було в межах 5,092-5,930. Але і при таких значеннях рН, окислення Mn^{2+} розчиненим киснем не відбувається. Тому, в даному випадку, можна говорити про вилучення іонів марганцю лише за рахунок іонного обміну.

Для оцінки вкладу процесів окислення марганцю на катіоніті модифікованому магнетитом, даний катіоніт розчином сульфату марганцю переводили в Mn^{2+} форму. При фільтруванні крізь такий сорбент розчинів MnSO_4 з концентрацією марганцю 5-20 мг/дм³ при рН 7,0-8,5 не було відмічено вилучення Mn^{2+} із розчину. Проте це не означає, що окислення Mn^{2+} на магнетиті не відбувається. Під час переведення модифікованого магнетитом катіоніту в Mn^{2+} форму, іонами Mn^{2+} насичується не лише катіоніт, але і магнетит. Тобто каталізатор знаходиться у відновленому стані, тому що при значеннях рН 5-6 за концентрації кисню у розчині < 10 мг/дм³ окислення марганцю не відбувається.

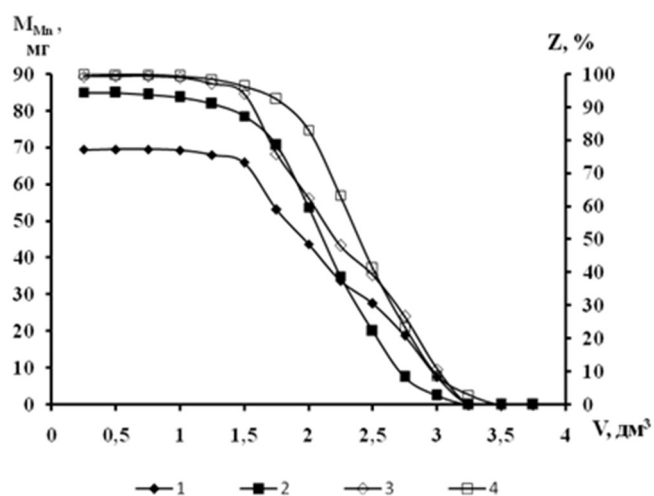
Очевидно, що при пропусканні розчину, який містив іони марганцю в концентрації 5 мг/дм³ їх відновлення не відбувається тому, що відбулося пересичення каталізатора іонами Mn^{2+} , а іонообмінне вилучення даних іонів не відбувається через насичення ними катіоніту.

Більш інформативним був дослід, де було вивчено ефективність вилучення іонів марганцю на катіоніті в Na^+ формі. При цьому використовували звичайний катіоніт та катіоніт модифікований магнетитом (рис.2; рис.3). У першому випадку були вибрані умови чисто іонообмінного вилучення іонів марганцю. У другому випадку початковий рН розчину був на рівні 8,970.



1, 2 – зміна концентрації марганцю при використанні КУ-2-8 в Na^+ формі не модифікований та КУ-2-8 в Na^+ формі модифікований Fe_3O_4 ; 3, 4 – зміна рН середовища при використанні КУ-2-8 в Na^+ формі не модифікований та КУ-2-8 в Na^+ формі модифікований Fe_3O_4

Рис. 2 – Залежність вихідних концентрацій іонів марганцю та рН середовища від пропущеного об'єму розчинів сульфату марганцю при концентрації марганцю 280 мг/дм³ та 340 мг/дм³ крізь катіоніт КУ-2-8 в Na^+ формі немодифікований та модифікований Fe_3O_4 за вихідних рН розчинів 5,930 та 8,970 (ПОДС₁ = 2169 мг-екв/дм³; ПОДС₂ = 2861 мг-екв/дм³)



1, 2 – маса іонів марганцю при використанні КУ-2-8 в Na^+ формі не модифікований та модифікований магнетитом; 3, 4 – ступінь вилучення іонів марганцю при використанні КУ-2-8 в Na^+ формі не модифікований та модифікований магнетитом

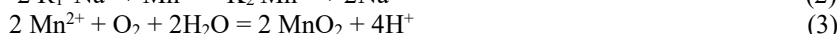
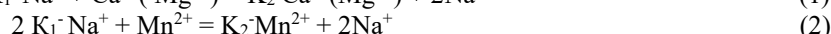
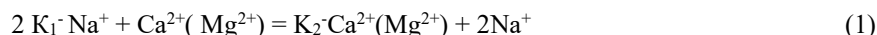
Рис. 3 – Залежність маси вилучених іонів марганцю із розчинів сульфату марганцю та ступеню вилучення марганцю від пропущеного об'єму сульфату марганцю крізь катіоніт КУ-2-8 в Na^+ формі немодифікований та модифікований магнетитом при вихідних концентраціях марганцю 280 та 340 мг/дм³

Якщо порівняти криві 1 та 2 на рис. 2 та криві 1 і 2 та 3 і 4 на рис. 3, то можна побачити, що ефективність вилучення марганцю вища до тих пір, поки рН середовища не знижується до значень менших 6. Якщо судити по кількості вилученого марганцю у перших п'яти пробах, то можна побачити, що для модифікованого катіоніту дана кількість складає 82-85 мг у пробі, для не модифікованого іоніту – 68-69 мг у пробі, що на 23% більше для модифікованого іоніту. При цьому ПОДС не модифікованого іоніту сягає 2169 мг-екв/дм³, а модифікованого – 2861 мг-екв/дм³. Різниця по ємності іонітів сягає 32% від ємності не модифікованого іоніту по іонах Mn²⁺.

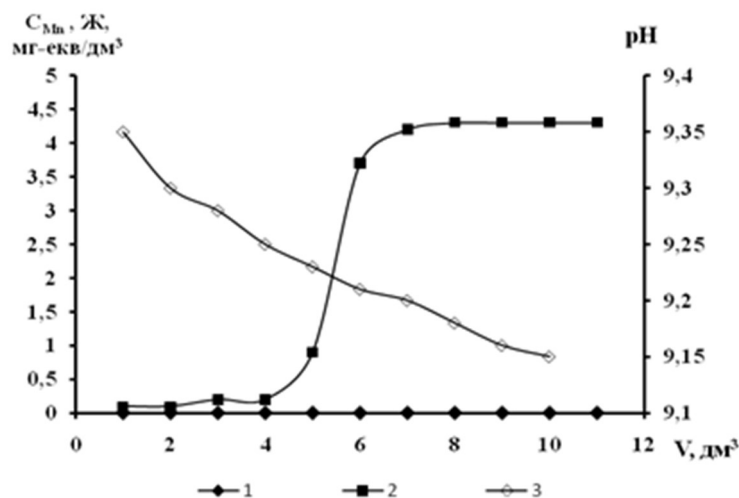
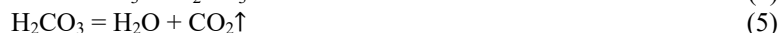
В даному випадку, коли немає ніяких умов для надеквівалентної сорбції (концентрації іонів марганцю у робочих розчинах були близькими за значеннями) можна сказати, що надлишкова сорбція марганцю на модифікованому катіоніті обумовлена його окисленням на магнетиті.

Звичайно, за концентрацій марганцю на рівні 300 мг/дм³ досягти певного його окислення, розчиненим у воді повітрям, неможливо. Адже концентрація кисню у водних розчинах за кімнатної температури не перевищує 10 мг/дм³.

А от при використанні розчинів сульфату марганцю у артезіанській воді при концентрації марганцю 5 мг/дм³ були отримані високі результати по вилученню марганцю на модифікованому магнетитом катіоніті КУ-2-8 у Na⁺ (рис.4) та Ca²⁺ (рис.5) формі. Очевидно, що при фільтруванні розчину сульфату марганцю через модифікований катіоніт у Na⁺ формі відбувається вилучення марганцю як за рахунок сорбції, так і за рахунок окислення Mn²⁺. При цьому відбувається поліпшення води при сорбції іонів кальцію та магнію, що, як відомо, супроводжується підвищенням рН середовища. У даному випадку рН середовища зростав із 8,1 до 9,3, що сприяло підвищенню ефективності окислення іонів марганцю на магнетиті. Тобто у даному процесі реалізуються наступні реакції:

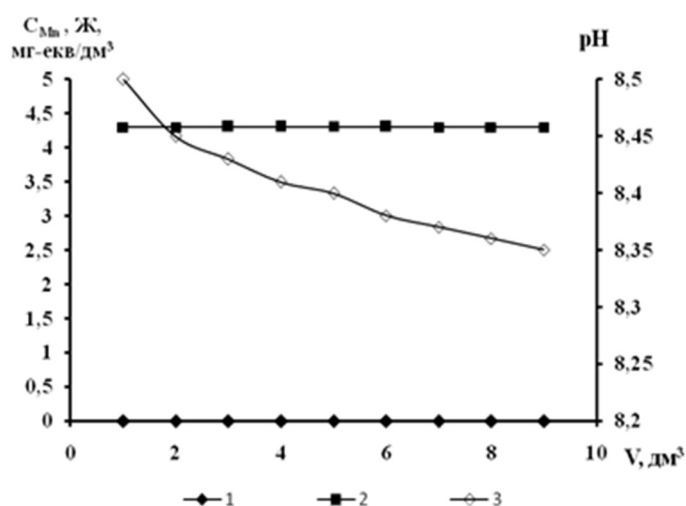


Підкислення розчину не відбувається, тому що в присутності гідрокарбонатів, концентрація яких сягає 4,2 мг-екв/дм³, проходять реакції:



1 – концентрація іонів марганцю; 2 – жорсткості води; 3 – рН середовища

Рис. 4 – Залежність концентрації іонів марганцю, залишкової жорсткості води та рН середовища від пропущеного об'єму розчину сульфату марганцю в артезіанській воді (Ж = 4,3 мг-екв/дм³; Л = 4,2 мг-екв/дм³; C(Mn²⁺) = 5 мг/дм³; рН = 8,1) через катіоніт КУ-2-8 в Na⁺ формі, модифікований магнетитом (V_i = 10 см³)



1 – концентрація іонів марганцю; 2 – жорсткості води; 3 – рН середовища

Рис. 5 – Залежність концентрації іонів марганцю, жорсткості води та рН середовища від пропущеного об'єму розчину сульфату марганцю в артезіанській воді через катіоніт КУ-2-8 в Ca²⁺ формі, що модифікований магнетитом

Під час використання модифікованого магнетитом катіоніту в Ca²⁺ формі при вилученні з артезіанської води іонів марганцю з початковою концентрацією 5 мг/дм³ було досягнуто повного вилучення іонів марганцю. Якщо врахувати, що у розчині еквівалентна концентрація іонів жорсткості була у 23 рази вищою за концентрацію іонів марганцю, то ймовірність вилучення останніх, за рахунок іонного обміну, була надзвичайно низькою. Тому, очевидно, в даному випадку повне вилучення іонів марганцю відбувалося за рахунок окислення іонів Mn²⁺ киснем повітря за реакцією (3). Підтвердженням її є той факт, що від першої проби, де значення рН сягало 8,50, в процесі обробки води цей показник знижувався до 8,35 шляхом підкислення при виділенні протонів за реакцією (3). Суттєвого підкислення розчину не відбувалось через низьку концентрацію іонів марганцю та через нейтралізацію кислого середовища за рахунок гідрокарбонатів, реакції (4;5).

Висновки. В результаті проведених досліджень, показано, що катіоніт КУ-2-8 ефективно сорбує іони марганцю із водних речовин у H⁺ та Na⁺ формах. ПОДС відповідно сягає 2187 та 2169 мг-екв/дм³. Ємність катіоніту в Ca²⁺ формі за іонами Mn²⁺ дещо нижча і складає 1708 мг-екв/дм³.

Було встановлено, що катіоніт КУ-2-8 модифікований магнетитом в Na⁺ формі має сорбційну ємність за іонами Mn²⁺ на 32% вищу, в порівнянні з не модифікованим катіонітом, що свідчить про суттєвий влад каталітичного окислення іонів Mn²⁺ на модифікованому катіоніті при вилученні марганцю з води.

На прикладі вилучення іонів марганцю із розведеного розчину сульфату марганцю в артезіанській воді з використанням катіоніту модифікованого магнетитом було показано, що в даних умовах сорбент-каталізатор забезпечує повне видалення іонів марганцю при значному вкладі в процес очищення каталітичного окислення марганцю на магнетиті.

Перспективи подальших досліджень. Отримані результати дозволяють використання катіоніту Ку-2-8 модифікованого магнетитом в процесах очищення природних вод від іонів марганцю. В подальших дослідженнях було б доцільно дослідити вплив рН середовища та окисників на ефективність вилучення іонів марганцю із водного середовища при використанні катіоніту модифікованого магнетитом.

Список використаної літератури

1. Стан питної води в Україні // Український науковий портал: веб-сайт. URL: <http://labprice.ua/statti/stan-pitnoyi-vodi-v-ukrayini/>
2. Гомеля Н.Д., Грабитченко В.Н., Трохименко А.Г. Ионообменная очистка воды от нитратов в присутствии хлоридов и сульфатов // Энерготехнологии и ресурсосбережение. 2016. №1. С. 57-65.

3. Яворський В.Т., Савчук Л.В., Рубай О.І. Перспективні напрямки очищення свердловинних вод від сполук феруму // Вісник Національного університету Львівська політехніка. 2011. № 700. С. 50 – 54.
4. Carolina C.F., Kumara P.S., Saravanana A., Joshibaа G.J., Naushad Mu. Efficient techniques for the removal of toxic heavy metals from aquatic environment // Journal of Environmental Chemical Engineering. 2017. Vol. 5. P. 2782-2799.
5. Marsidi N., Abu Hasan H., & Sheikh Abdullah S. R. A review of biological aerated filters for iron and manganese ions removal in water treatment // Journal of Water Process Engineering. 2018. Vol. 23. P. 1-12.
6. Назаров В.Д., Назаров М.В., Разумов В.Ю., Дремина М.А., Осипова А.А. Очистка природных вод от железа и марганца // Градостроительство и архитектура. 2017. Т. 7. №4(29). С. 54-59.
7. Aziz H.A., Smith P.G. Removal of manganese from water using crushed dolomite filtration technique // Wat. Res. 1996. Vol.30. № 2. P. 489 – 492.
8. Aziz H.A., Yusoff M.S., Adlan M.N. Physico-chemical removal of iron from semi-aerobic landfill leachate by limestone filter // Waste Management. 2004. Vol. 24. P. 353 – 358.
9. Калюкова Е.Н., Иванская Н.Н. Деманганация водных растворов природным сорбентом // Вестник Башкирского университета. 2009. Том 14, № 4. С. 1340 – 1342.
10. Masoudinejad M., Khashij M. Absorption isotherm study of Mn^{2+} on MnO_2 and feo-coated zeolite from aqueous solution // International Journal of Advanced Science and Technology. 2014. Vol. 72. P. 63 – 72.
11. Спосіб одержання завантаження для очищення води від сполук марганцю: пат. 93087 Україна: МПК B01J 20/02, CO2F 1/64. № а 2013 12946; заявл. 07.11.2013; опубл. 25.09.2014, Бюл. № 14.
12. Твердохліб М.М., Гомеля М.Д. Сорбційно – каталітичне очищення води від сполук марганцю // Вчені записки ТНУ імені В.І. Вернадського. Серія Технічні науки. 2019. Том 30(69). № 3. С. 42 – 46.
13. Xie L. et al. Application of functionalized magnetic nanoparticles // Anal. Bioanal. Chem. 2014. № 406. P. 377-399.
14. Твердохліб М.М., Гомеля М.Д. Дослідження ефективності знезалізнєння води в присутності магнетиту та модифікованої магнетитом смоли // Проблеми водопостачання, водовідведення та гідравліки: Науково-технічний збірник. К. : КНУБА. 2017. Вип. 28. С. 324-332.
15. Гомеля М.Д., Трохименко Г.Г., Твердохліб М.М. Знезалізнєння природних вод в присутності іонів жорсткості // Екологічна безпека та природокористування: Зб. наук. праць. 2015. № 4(20). С.57 – 62.

Надійшла до редакції 05.11.2020

Gomelya M. D., Tverdokhlib M. M., Vozna I. P.

MECHANISM OF SORPTION-CATALYTIC PURIFICATION OF WATER FROM MANGANESE IONS

Natural underground waters often contain manganese ions in such amount that the water becomes hazardous for human health. Manganese in underground waters is presented as ion Mn^{2+} , salts of which are soluble. To remove manganese from water one should transfer it to insoluble state by oxidation. Today, there are a number of typical technologies of demagnetization of water. Many works have also been published which describe the purification of water from manganese ion by sorption, ion exchange, aeration and filtration, catalytic oxidation and electrocautery. However, most of the listed methods have significant disadvantages. Removal of water from compounds of manganese is a more complex task since its oxidation to an insoluble form requires more powerful oxidants and the creation of certain conditions.

The purpose of this article is to evaluate the efficiency of manganese removal from water when using a catalyst sorbent. In this work, the results of researches on application of cation exchange resin KU-2-8 modified by iron compounds with the reception of magnetite were investigated.

The cation exchange resin KU-2-8 effectively sorbs manganese ions from aqueous solutions in H^+ and Na^+ forms. The Total Dynamic Capacity is 2187 and 2169 mg-eq/dm³, respectively. However, the capacity of the cation exchange resin in the Ca^{2+} form is lower. When using cation exchange resin modified with magnetite, the removal of Mn^{2+} ions from aqueous solutions occurs both due to ion exchange, regardless of the form of the ion exchanger, and due to oxidation on the catalyst (magnetite) in the presence of dissolved oxygen.

Filtration of a solution of manganese sulfate prepared in tap water through a modified cation exchange resin in Na⁺ form leads to the extraction of manganese due to sorption and oxidation of Mn²⁺. In this case, sorption of calcium and magnesium ions, which is known to be accompanied by an increase in pH. In this case, the pH of the medium increased from 8,1 to 9,3, which increased the efficiency of oxidation of manganese ions on magnetite. Also, by filtration through a modified cation exchange resin in the Ca²⁺ form of artesian water with a concentration of manganese ions of 5 mg/dm³, complete removal of manganese ions was achieved. The pH of purified water did not change when it was in the range of 8,2 – 8,5.

As a result, we found the mechanism by which water is purified from manganese ions using cation exchange resin KU-2-8 modified with magnetite. Under these conditions, the sorbent catalyst provides complete removal of manganese ions due to catalytic oxidation and sorption of manganese ions on magnetite.

Key words: manganese, magnetite, sorbent, catalyst, oxidation, exchange resin.

References

1. «The state of drinking water in Ukraine», *Ukrainskyi naukovyi portal*. URL: <http://labprice.ua/statti/stan-pitnoyi-vodi-v-ukrayini/>
2. Gomelja, N.D., Grabitchenko, V.N., Trohimenko, A.G. (2016), «Ion exchange purification of water from nitrates in the presence of chlorides and sulfates», *Jenergotehnologii i resursosberezhenie*, no 1, pp. 57-65.
3. Yavorskyi, V.T., Savchuk, L.V., Rubai, O.I. (2011), «Promising directions of well water purification from iron compounds», *Visnyk Natsionalnoho universytetu Lvivska politehnika*, no 700, pp. 50-54.
4. Carolina, C.F., Kumara, P.S., Saravanana, A., Joshibaa, G.J., Naushad, Mu. (2017), «Efficient techniques for the removal of toxic heavy metals from aquatic environment», *Journal of Environmental Chemical Engineering*, pp. 2782-2799.
5. Marsidi, N., Abu Hasan, H., & Sheikh Abdullah, S. R. (2018), «A review of biological aerated filters for iron and manganese ions removal in water treatment», *Journal of Water Process Engineering*, pp. 1-12.
6. Nazarov, V.D., Nazarov, M.V., Razumov, V.Ju., Drjomina, M.A., Osipova, A.A. (2017), «Purification of natural waters from iron and manganese», *Gradostroitel'stvo i arhitektura*, no 4(29), pp. 54-59.
7. Aziz, H.A., Smith, P.G. (1996), «Removal of manganese from water using crushed dolomite filtration technique», *Wat. Res*, no 2, pp. 489 – 492.
8. Aziz, H.A., Yusoff, M.S., Adlan, M.N. (2004), «Physico-chemical removal of iron from semi-aerobic landfill leachate by limestone filter», *Waste Management*, pp. 353 – 358.
9. Kaljukova, E.N., Ivanskaja, N.N. (2009), «Demanganacija vodnyh rastvorov prirodnyh sorbentom», *Bulletin of the Bashkir University*, no 4, pp. 1340 – 1342.
10. Masoudinejad, M., Khashij, M. (2014), «Absorption isotherm study of Mn²⁺ on MnO₂ and feo-coated zeolite from aqueous solution», *International Journal of Advanced Science and Technology*, pp. 63 – 72.
11. «Sposib oderzhannia zavantazhennia dlia ochyshchennia vody vid spoluk marhantsiu». Patent Ukraine, B01J 20/02, CO2F 1/64. # 93087 MPK (2013.11), 25.09.2014.
12. Tverdokhlib, M.M., Homelia, M.D. (2019), «Sorption - catalytic purification of water from manganese compounds», *Vcheni zapysky TNU imeni V.I. Vernadskoho. Seriya Tekhnichni nauky*, no 3, pp. 42 – 46.
13. Xie, L. et al. (2014), «Application of functionalized magnetic nanoparticles», *Anal. Bioanal. Chem.*, no 406, pp. 377-399.
14. Tverdokhlib, M.M., Homelia, M.D. (2017), «Study of the effectiveness of water purification from iron in the presence of magnetite and magnetite-modified resin», *Problemy vodopostachannia, vodovidvedennia ta hidravliki: Naukovo-tekhnicnyi zbirnyk. K.: KNUBA*, no 28, pp. 324-332.
15. Homelia, M.D., Trokhymenko, H.H., Tverdokhlib, M.M. (2015), «Purification of natural waters from iron in the presence of hardness ions», *Ekolohichna bezpeka ta pryrodokorystuvannia: Zbirnyk naukovykh prats.*, no 4(20), pp. 57 – 62.