

## ЕКОЛОГІЯ ТА РЕСУРСОЗБЕРЕЖЕННЯ

УДК 628.161.2:546.71

ГОМЕЛЯ М. Д., ТРУС І. М.\*, ТВЕРДОХЛІБ М. М., КАМАСЬ В. С.  
Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

### ЗАЛЕЖНІСТЬ ЕФЕКТИВНОСТІ ІОНООБМІННОГО ВИДІЛЕННЯ ІОНІВ МАРГАНЦЮ ІЗ ВОДИ ВІД ТИПУ І ФОРМИ ІОНІТУ ТА ЇЇ ЖОРСТКОСТІ

*В роботі розглянуті результати, отримані при вилученні іонів марганцю із дистильованої та водопровідної води на сильнокислотному катіоніті КУ-2-8 та слабокислотному катіоніті Dowex MAC-3. Катіоніти використовували в  $\text{Na}^+$  та  $\text{Ca}^{2+}$  формі. Концентрацію іонів марганцю ( $\text{Mn}^{2+}$ ) змінювали від 5 до 500 мг/дм<sup>3</sup>. Було показано, що сорбційна здатність катіоніту КУ-2-8 залежала від концентрації іонів марганцю, форми іоніту, присутності іонів жорсткості у воді і мало залежала від рН середовища. Сорбційна здатність слабокислотного катіоніту зростала із підвищенням концентрації іонів марганцю та при підвищенні рН середовища, яке змінювалось при зміні концентрації сульфату магнію у дистильованій воді. Сорбція іонів марганцю із водопровідної води знижується для сильнокислотного та слабокислотного катіонів, в порівнянні із розчинами в дистильованій воді, що пов'язано із конкуруючою сорбцією іонів жорсткості. Особливо це помітно при використанні іонітів в  $\text{Ca}^{2+}$  формі в розчинах у водопровідній воді. Застосування іонітів в  $\text{Ca}^{2+}$  формі до певної міри знижує їх сорбційну ємність по  $\text{Mn}^{2+}$  і в дистильованій воді. Але цей ефект менший у порівнянні з водопровідною водою. В роботі використано модель Томаса для оцінки повної обмінної ємності слабокислотного катіоніту за низьких концентрацій розчину  $\text{MnSO}_4$  у дистильованій воді.*

**Ключові слова:** іони марганцю, сильнокислотний катіоніт, слабокислотний катіоніт, сорбенти, обмінна динамічна ємність, окислення, іонний обмін

DOI: 10.20535/2617-9741.4.2022.269788

\* Corresponding author: inna.kpi.2020@gmail.com

Received 18 November 2022; Accepted 9 December 2022

**Постановка проблеми.** Постійно зростаюче споживання прісних вод в комунальних господарствах, промисловості та сільському господарстві, скидання значних об'ємів стічних вод суттєво погіршили стан поверхневих водойм, які широко використовувались як джерела питного водоспоживання. Це призвело до значного збільшення забору питної води із підземних горизонтів, включаючи і артезіанські води. Проте використання цих вод суттєво ускладнюється через присутність у них в певних випадках іонів заліза та марганцю, сірководню та нітратів. Зустрічається перевищення концентрації заліза та марганцю і в поверхневих водоймах. Відповідно санітарно-гігієнічним вимогам України допустимі концентрації іонів марганцю у воді  $\leq 0,1$  мг/дм<sup>3</sup>. Але за рахунок антропогенного впливу й певних природних факторів вміст марганцю у воді може дорівнювати 0,5-10 мг/дм<sup>3</sup>. Разом з тим жорсткість таких вод може становити 3-10 мг-екв/дм<sup>3</sup> [1]. Очищення артезіанських та інших підземних вод від іонів марганцю є складною проблемою.

#### Аналіз попередніх досліджень

Видалення марганцю (Mn) із води є метою багатьох підприємств водопостачання. Мотивація для видалення Mn зазвичай обумовлена проблемами естетичної якості води та потенційними проблемами систем розподілу, а також проблемами здоров'я населення. Іони Mn(II) у водному середовищі окислюється до нерозчинних форм Mn(III) і Mn(IV), при цьому солуки, що утворюються надають воді чорно-коричневого забарвлення та підвищують її каламутність [2]. Крім того, частинки марганцю можуть осідати на сантехніці, водонагрівачах, посудомийних та пральних машинках або на промисловому обладнанні та системах підготовки води [3] тим самим призводячи до корозії та виведення їх з ладу.

Численні літературні дані свідчать про розвиток в останні роки нових напрямів очищення води від сполук марганцю [4]. Одним з найпоширеніших способів деманганізації води являється фізико-хімічний метод, котрий базується на окисненні сполук марганцю з формуванням твердої фази і наступним її

вилученням шляхом фільтрування або відстоювання. Для пришвидшення процесу використовують фільтрувальні завантаження із нанесенням на гранули матеріалу окислювальної плівки. Такий матеріал діє як каталізатор окислення. Зазвичай, як основу фільтрувального завантаження використовують природні матеріали та модифіковані сорбенти, такі як базальтовий гравій, антрацит, кварцовий пісок, доломіт [5], цеоліт [6, 7], керамзит, кварцит, глини різного походження [8], що як правило, покриваються оксидами вищих металів – найчастіше оксидом марганцю або заліза [9, 10].

На сьогоднішній день магнітні наноматеріали на основі магнетиту ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) стали новим видом адсорбентів із потенційним застосуванням у процесах водоочищення [11] через їх велику площу поверхні, високу хімічну стабільність, висока здатність до диспергування, легку модифікацію та особливо – можливість повторного використання завдяки своїм магнітним властивостям [12].

Як показано в роботі [13] сорбційно-каталітичне очищення води від іонів марганцю проходить досить ефективно. Проте в роботі до кінця не в'яяснено вклад іонного обміну в процес очищення води від іонів марганцю. Крім того, для окислення марганцю необхідно включати стадію аерації води, що суттєво ускладнює технологію водопідготовки. Використання іонного обміну є простим і надійним методом. Крім того, даний процес дозволяє вилучати цінні сполуки марганцю із води. Хоча процес ускладнюється в присутності іонів жорсткості у воді. Оцінку даного ефекту достовірно до сьогодні не було зроблено.

**Метою** роботи було вивчення процесів іонообмінного вилучення іонів марганцю з дистильованої води та з артезіанської води в присутності іонів жорсткості при використанні сильно- та слабокислотного катіоніту в  $\text{Na}^+$  та  $\text{Ca}^{2+}$  формі.

Для досягнення поставленої мети потрібно було вирішити наступні завдання:

- порівняти ефективність сильно- та слабокислотних катіонітів при вилученні іонів марганцю із води при використанні іонітів в  $\text{Na}^+$  формі;
- визначити максимальне значення обмінної динамічної ємності на сильно- і слабокислотному катіонітах по іонах марганцю;
- визначити вплив іонів кальцію у водному розчині на сорбцію іонів марганцю на сильно- та слабокислотних іонітах в  $\text{Na}^+$  та  $\text{Ca}^{2+}$  формі.

**Методика роботи.** Для проведення досліджень по вилученню іонів марганцю з дистильованої та артезіанської води на сильнокислотному катіоніті КУ-2-8 та слабокислотному катіоніті Dowex MAC-3 ( $V_i = 10\text{cm}^3$ ) розчини сульфату магнію фільтрували через іоніт з витратою  $10\text{ cm}^3/\text{хвилину}$  відбираючи проби об'ємом  $0,25\text{dm}^3$  при концентраціях  $\text{Mn}^{2+}$   $5\text{-}30\text{mg}/\text{dm}^3$  і об'ємом  $0,5\text{dm}^3$  при концентраціях іонів марганцю  $280\text{-}500\text{mg}/\text{dm}^3$ .

Іоніти використовували в  $\text{Na}^+$  та  $\text{Ca}^{2+}$  формі. Слабокислотний катіоніт Dowex MAC-3 в переводили в  $\text{Na}^+$  форму в статичних умовах при обробці розчином  $\text{NaOH}$  протягом  $12\text{-}24$  годин. Використовували  $0,1\text{ N}$  розчин  $\text{OH}^-$ . Розчин додавали в надлишку, виходячи із ємності іоніту  $4000\text{mg-екв}/\text{dm}^3$ . Аналогічно переводили в  $\text{Na}^+$  форму і КУ-2-8 виходячи із ємності іоніту  $2500\text{ mg-екв}/\text{dm}^3$ . В  $\text{Ca}^{2+}$  форму іоніти переводили в динамічних умовах при пропусканні розчинів хлориду кальцію концентрацією  $5\text{ mg-екв}/\text{dm}^3$ .

У відібраних в процесі сорбції пробах визначали концентрацію марганцю, при наявності – концентрацію іонів кальцію та рН середовища, як описано в роботі [14].

**Виклад основного матеріалу.** Динамічну ємність катіоніту КУ-2-8 в  $\text{H}^+$ ,  $\text{Na}^+$  та  $\text{Ca}^{2+}$  формі по іонах марганцю при сорбції з дистильованої води визначали як описано в роботі [13], рис.1.

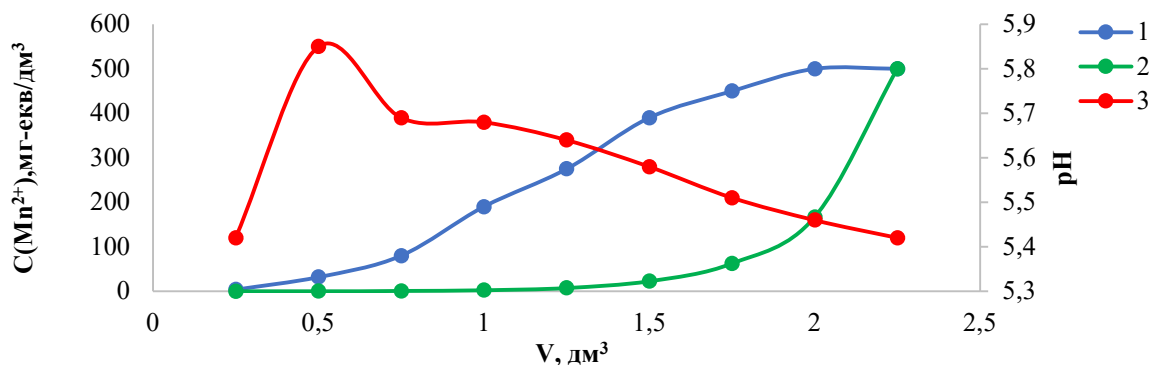


Рис. 1 – Залежність концентрації іонів марганцю (1, 2) та рН середовища (3) від пропущеного об'єму розчину  $\text{MnSO}_4$  концентрацією  $500\text{ mg}/\text{dm}^3$  ( $18,182\text{ mg-екв}/\text{dm}^3$ ) через катіоніт Dowex MAC-3 в  $\text{Na}^+$  формі. Крива 2 побудована по моделі Томаса ( $\text{ПОДС}_1 = 2202\text{ mg-екв}/\text{dm}^3$ ,  $\text{ПОДС}_2 = 3405\text{ mg-екв}/\text{dm}^3$ )

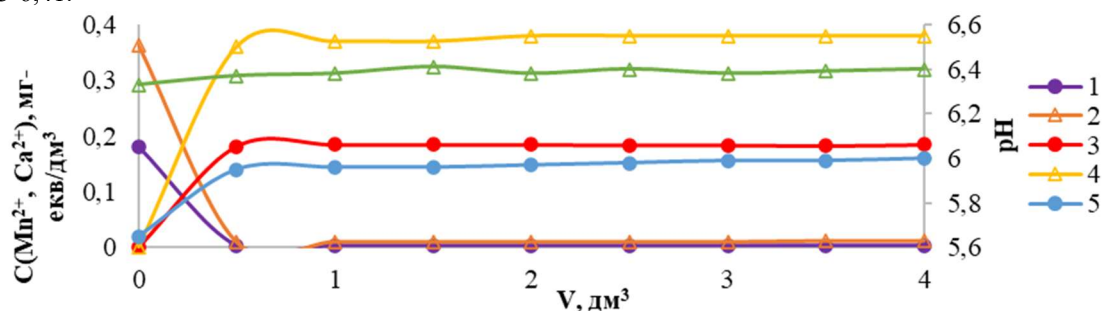
Найвищі значення по повній обмінній динамічній ємності (ПОДЄ) було отримано при використанні катіоніту в кислій формі (ПОДЄ=2187 мг-екв/дм<sup>3</sup>). Як видно з даного рисунку близькі значення ПОДЄ по Mn<sup>2+</sup> було отримано при використанні катіоніту в Na<sup>+</sup> формі – 2169 мг-екв/дм<sup>3</sup>. Менші значення для катіоніту були Ca<sup>2+</sup> формі – 1708 мг-екв/дм<sup>3</sup>, що пов'язано із вищою селективністю катіоніту по іонах кальцію в порівнянні з іонами натрію.

ПОДЄ по іонах марганцю при концентрації Mn<sup>2+</sup> в дистильованій воді 500 мг/дм<sup>3</sup> була близькою до отриманих значень для КУ-2-8 – 2202 мг-екв/дм<sup>3</sup>. Проте це суттєво нижче значення від очікуваного. Відомо, що ємність слабокислотних катіонів по двохзарядних катіонах сягає 4000 мг-екв/дм<sup>3</sup> [15]. Очевидно в даному випадку зниження ємності катіоніту по іонах Mn<sup>2+</sup> обумовлено слабокислим середовищем (рН=5,42) розчину MnSO<sub>4</sub> в дистильованій воді при концентрації 500 мг/дм<sup>3</sup> (18,182 мг-екв/дм<sup>3</sup>).

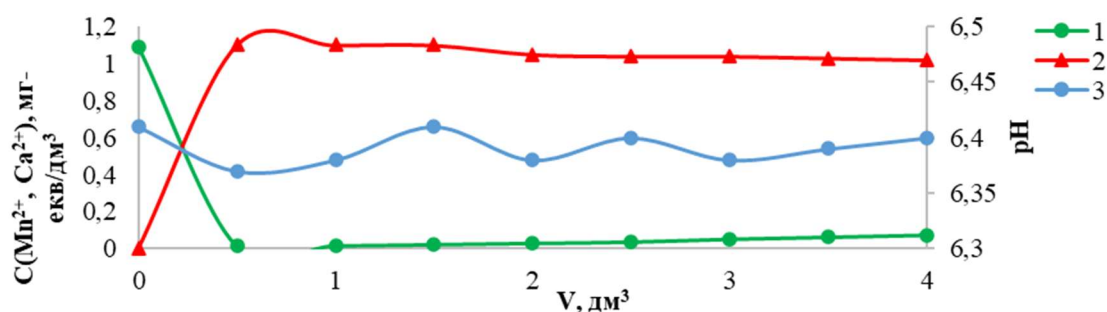
Якщо врахувати, що вміст марганцю у питній воді не повинен перевищувати 0,2 мг/дм<sup>3</sup>, то важливо до яких значень зможуть знизити вміст марганцю катіоніти.

Як видно із рис. 2 і рис. 3 при вихідній концентрації Mn<sup>2+</sup> 5 мг/дм<sup>3</sup> катіоніт КУ-2-8 навіть у Ca<sup>2+</sup> формі забезпечує зниження концентрації Mn<sup>2+</sup> до 0,11 мг/дм<sup>3</sup>. Для вихідної концентрації Mn<sup>2+</sup> 10 мг/дм<sup>3</sup> досягнуто зниження його вмісту у воді до 0,30 мг/дм<sup>3</sup>, а для 30 мг/дм<sup>3</sup> – до 0,3-1,7 мг/дм<sup>3</sup>. Іони кальцію (рис. 2 криві 3, 4, рис.3 крива 3) переходять у розчин в еквівалентній кількості сорбованому марганцю. Якщо врахувати, що ємність катіоніту КУ-2-8 в Na<sup>+</sup> формі по Mn<sup>2+</sup> значно вища у порівнянні з Ca<sup>2+</sup> формою [13], рис.1, то можна бути впевненим, що даний катіоніт може ефективно вилучати іони Mn<sup>2+</sup> із води навіть після переходу в Ca<sup>2+</sup> форму при очищенні води, що містить іони жорсткості.

Як видно з рис.2 та рис.3 обмінна ємність катіоніту зростає при підвищенні концентрації іонів марганцю у воді. При підвищенні вмісту марганцю у воді з 5 до 30 мг/дм<sup>3</sup> (рис.2, рис.3) рН розчинів зростає з 5,65-6,0 до 6,33-6,41.



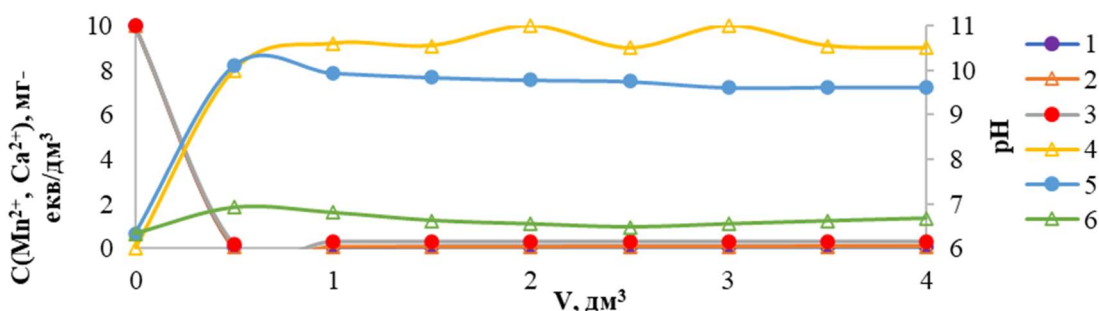
**Рис. 2 – Зміна концентрації іонів марганцю (1, 2), кальцію (3, 4) та рН (5, 6) в розчині сульфату марганцю у дистильованій воді ( $C_{Mn^{2+}} = 5$  мг/дм<sup>3</sup> (1, 3, 5),  $C_{Mn^{2+}} = 10$  мг/дм<sup>3</sup> (2, 4, 6) при фільтруванні їх через катіоніт КУ-2-8 в Ca<sup>2+</sup> формі ( $O_{C1} = 72$  мг-екв/дм<sup>3</sup>,  $O_{C2} = 141,2$  мг-екв/дм<sup>3</sup>)**



**Рис. 3 – Залежність концентрації іонів марганцю (1), кальцію (2) та рН середовища (3) розчину сульфату марганцю ( $C_{Mn^{2+}} = 1,091$  мг-екв/дм<sup>3</sup>) у дистильованій воді від пропущеного об'єму через катіоніт КУ-2-8 в Ca<sup>2+</sup> формі ( $O_C = 421,3$  мг-екв/дм<sup>3</sup>)**

Цікаво відмітити, що при очищенні розчинів Mn<sup>2+</sup> у дистильованій воді за концентрації Mn<sup>2+</sup> 10 мг/дм<sup>3</sup> відмічено ефективне виділення іонів марганцю на слабокислотному катіоніті Dowex MAC-3 (рис.4).

Залишкова концентрація іонів марганцю сягала 0,05-0,10 мг/дм<sup>3</sup>. При цьому теоретично розрахована крива 2 (рис.4) за моделлю Томаса досить адекватно описує процес сорбції. Вона мало відрізняється від експериментальної кривої. Константу К для моделі Томаса визначали по експериментальних результатах, як описано в роботі [16]. В даних умовах вихідний розчин мав рН=6,33, а в процесі сорбції рН зростає до 9,62-10,11. Це пов'язано з можливим гідролізом карбоксильних груп катіоніту в Na<sup>+</sup> формі. При використанні слабкокислотного катіоніту в Ca<sup>2+</sup> формі його ємність по Mn<sup>2+</sup> в порівнянні з Na<sup>+</sup> формою падає, а залишкові концентрації марганцю сягають 0,3 мг/дм<sup>3</sup>. При цьому рН розчину не перевищує 6,93. Це говорить про те, що в Ca<sup>2+</sup> формі катіоніт практично не гідролізується.

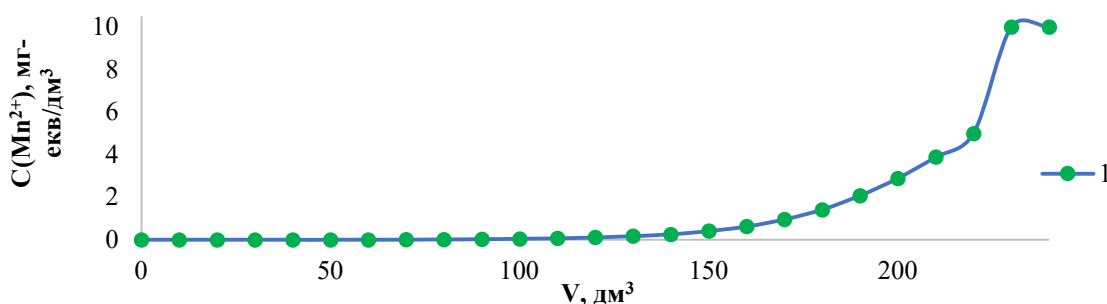


**Рис. 4 – Залежність концентрації іонів марганцю (1, 2, 3), кальцію (4) та рН (5, 6) розчинів MnSO<sub>4</sub> у дистильованій воді (C<sub>Mn<sup>2+</sup></sub> = 10 мг/дм<sup>3</sup>) від пропущеного об'єму через катіоніт Dowex MAC-3 (V<sub>i</sub> = 10 см<sup>3</sup>) в Na<sup>+</sup> (1, 2, 5) Ca<sup>2+</sup> (3, 4, 6) формі (витрата розчину 10 см<sup>3</sup>/хв. Крива 2 розрахована по моделі Томаса (ОЄ<sub>1</sub> = 144 мг-екв/дм<sup>3</sup>, ОЄ<sub>3</sub> = 141 мг-екв/дм<sup>3</sup>))**

Очевидно, що в Na<sup>+</sup> формі катіоніт Dowex MAC-3 при сорбції іонів марганцю із розчину MnSO<sub>4</sub> у дистильованій воді при концентрації Mn<sup>2+</sup> 10 мг/дм<sup>3</sup> та при рН >6,5 може мати високі значення ПОДС. Проте за даних умов отримати експериментальну залежність важко, тому що потрібно профільтрувати ~240 дм<sup>3</sup> розчину. Тому залежність концентрації марганцю у воді під пропущеного об'єму розраховували за моделлю Томаса (рис.5). В даному випадку ПОДС іоніту по Mn<sup>2+</sup> може сягати 3727 мг-екв/дм<sup>3</sup>, а для досягнення проскоку >0,2 мг/дм<sup>3</sup> потрібно профільтрувати 140 дм<sup>3</sup> розчину через іоніт об'ємом 10 см<sup>3</sup>.

Проте у артезіанській воді, де концентрація іонів кальцію сягає 3-4 мг-екв/дм<sup>3</sup> ефективність іонообмінного вилучення іонів марганцю суттєво знижується. Так при використанні катіоніту КУ-2-8 в Ca<sup>2+</sup> формі при концентрації Mn<sup>2+</sup> 5 мг/дм<sup>3</sup> при фільтрування 4 дм<sup>3</sup> розчину через катіоніт в Ca<sup>2+</sup> формі концентрація Mn<sup>2+</sup> у фільтрації зростає з 0,41 мг/дм<sup>3</sup> до 3,98 мг/дм<sup>3</sup> (рис.6).

При концентрації Mn<sup>2+</sup> 10 мг/дм<sup>3</sup> залишкова концентрація марганцю сягає 0,90-7,01 мг/дм<sup>3</sup>. Така ж тенденція спостерігається і при концентрації Mn<sup>2+</sup> 30 мг/дм<sup>3</sup> (рис.7). Тут залишкова концентрація марганцю сягає 1,60-27,01 мг/дм<sup>3</sup>. В усіх випадках концентрація іонів кальцію зростає в еквівалентній кількості сорбованому марганцю. В усіх випадках реакція середовища була близькою до 7,4-7,8 і змінювалася мало.



**Рис. 5 – Залежність концентрації марганцю (Mn<sup>2+</sup>) у дистильованій воді від пропущеного об'єму водного розчину MnSO<sub>4</sub> (C<sub>Mn<sup>2+</sup></sub> = 10 мг/дм<sup>3</sup>) через катіоніт Dowex MAC-3 в Na<sup>+</sup> формі. Крива 2 розрахована по моделі Томаса (ПОДС = 3727 мг-екв/дм<sup>3</sup>)**

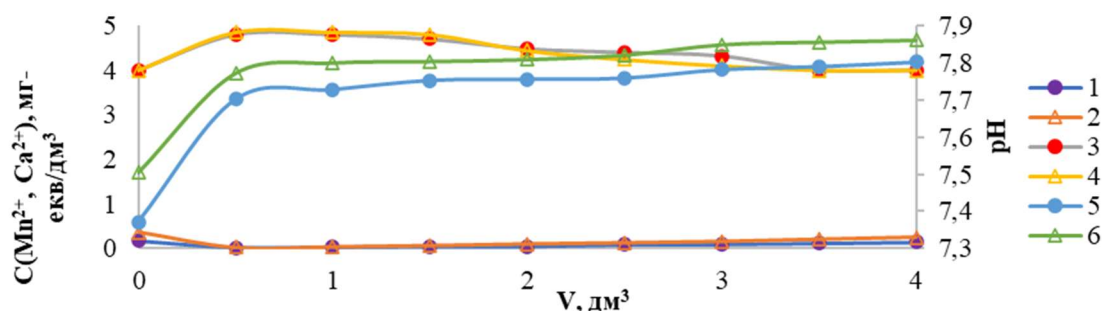


Рис. 6 – Зміна концентрації іонів марганцю (1, 2), кальцію (3, 4) рН середовища (5, 6) при фільтруванні розчину сульфату марганцю ( $CMn^{2+}$ , мг/дм<sup>3</sup> = 5 (1, 3, 5), 10 мг/дм<sup>3</sup> (2, 4, 6)) через катіоніт КУ-2-8 в  $Ca^{2+}$  формі ( $OC_1 = 15,38$  мг-екв/дм<sup>3</sup>,  $OC_2 = 47,6$  мг-екв/дм<sup>3</sup>)

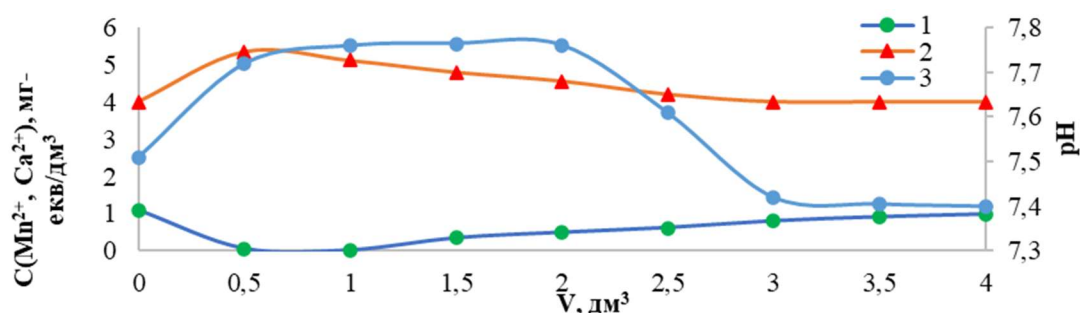


Рис. 7 – Залежність концентрації марганцю (1), кальцію (2), рН середовища (3) від пропущеного об'єму розчину сульфату марганцю у артезіанській воді ( $CMn^{2+} = 30$  мг/дм<sup>3</sup>,  $CCa^{2+} = 4,0$  мг-екв/дм<sup>3</sup>) через катіоніт КУ-2-8 в  $Ca^{2+}$  формі ( $OC = 218$  мг-екв/дм<sup>3</sup>)

Невисокою була ефективність вилучення іонів марганцю з артезіанської води на слабокислотному катіоніті Dowex MAC-3. Іоніт в  $Na^+$  формі забезпечував зниження вмісту марганцю до 0,3-0,9 мг/дм<sup>3</sup>. В  $Ca^{2+}$  формі концентрація марганцю у фільтраті сягає 1,3-2,4 мг/дм<sup>3</sup>. Концентрація кальцію у розчині зростає в еквівалентних кількостях сорбції марганцю при використанні іоніту в  $Ca^{2+}$  формі. У разі використання іоніту в  $Na^+$  формі концентрація кальцію знижується до 0,08-0,2 мг-екв/дм<sup>3</sup>. Ємність іоніту по кальцію сягає 1148-1149 мг-екв/дм<sup>3</sup>, по  $Mn^{2+}$  - 62 та 141 мг-екв/дм<sup>3</sup>. Обумовлено це високою селективністю по іонах кальцію та з перевищенням концентрації останніх по відношенню до концентрації марганцю у 8-16 разів. Приблизно в стільки разів менша ємність іоніту по іонах марганцю – у 8,1 та 18,5.

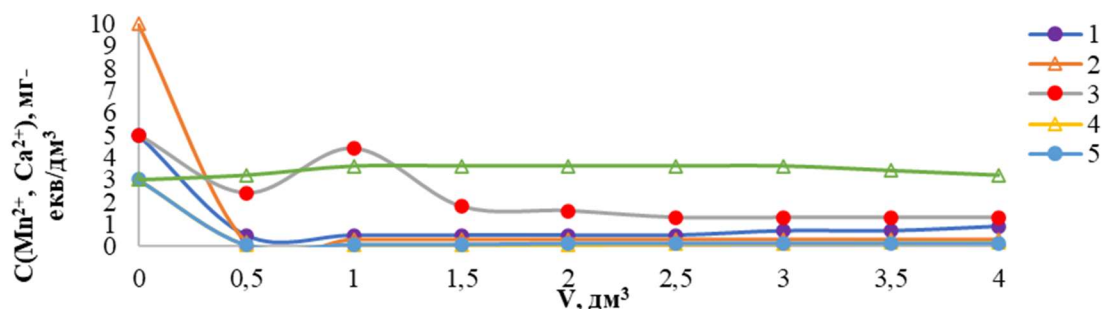


Рис. 8 – Зміна концентрації іонів марганцю (1, 2, 3) та кальцію (4, 5, 6) у розчині сульфату марганцю у воді ( $CCa^{2+} = 3,0$  мг-екв/дм<sup>3</sup>,  $CMn^{2+}$ , мг/дм<sup>3</sup> = 5 (1, 3, 4, 6), 10 мг/дм<sup>3</sup> (2, 5)) при фільтруванні їх через катіоніт Dowex MAC-3 в  $Na^+$  (1, 2, 4, 5), та  $Ca^{2+}$  (3, 6) формі ( $V_i = 10$  см<sup>3</sup>)

Слід відмітити, що у всіх випадках при використанні іоніту Dowex MAC-3 рН розчинів були достатньо високими для забезпечення ефективної сорбції катіонів (рис.9).

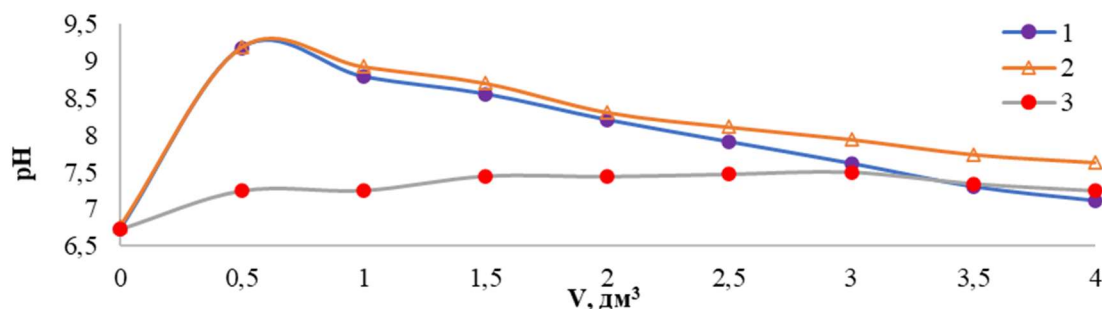


Рис. 9 – Зміна рН (1, 2, 3) розчинів сульфату марганцю у водопровідній воді ( $CCa^{2+} = 3,0$  мг-екв/дм<sup>3</sup>,  $CMn^{2+}$ , мг/дм<sup>3</sup> = 5 (1, 3), 10 мг/дм<sup>3</sup> (2)) при фільтруванні їх через катіоніт Dowex MAC-3 в Na<sup>+</sup> (1, 2), та Ca<sup>2+</sup> (3) формі ( $V_i = 10$  см<sup>3</sup>)

При низьких рН ємність слабкокислотного катіоніту по катіонах металів різко знижується внаслідок гідролізу карбоксильних груп.

**Висновки.** З проведених досліджень можемо сказати, що на сорбцію іонів марганцю суттєва впливає присутність іонів жорсткості. У випадку вилучення іонів  $Mn^{2+}$  з розчинів приготованих на дистильованій воді при застосуванні сильнокислотного катіоніт КУ-2-8 в кислій  $H^+$  та сольовій  $Na^+$  формах ПОДС відповідно дорівнює 2187 та 2169 мг-екв/дм<sup>3</sup>. Ємність катіоніту в  $Ca^{2+}$  формі за іонами  $Mn^{2+}$  трохи нижча і становить 1708 мг-екв/дм<sup>3</sup>. В процесі сорбції було встановлено, що навіть після переходу катіоніту КУ-2-8 з  $Na^+$  форми в  $Ca^{2+}$  форму продовжується сорбція іонів  $Mn^{2+}$  із води. Проте у артезіанській воді, де присутні іони жорсткості, а власне кальцію, ефективність іонообмінного вилучення іонів марганцю суттєво знижується. В усіх випадках концентрація іонів кальцію зростає в еквівалентній кількості сорбованому марганцю.

При очищенні розчинів  $Mn^{2+}$  приготованих на дистильованій воді було відмічено ефективне виділення іонів марганцю на слабкокислотному катіоніті Dowex MAC-3 в  $Na^+$  формі. У разі використання слабкокислотного катіоніту в  $Ca^{2+}$  формі його ємність по  $Mn^{2+}$  в порівнянні з  $Na^+$  формою падає, а залишкові концентрації марганцю на порядок вищі. Невисокою булай ефективність вилучення іонів марганцю з артезіанської води на слабкокислотному катіоніті Dowex MAC-3. Іоніт в  $Na^+$  формі забезпечував зниження вмісту марганцю до 0,3-0,9 мг/дм<sup>3</sup>. В  $Ca^{2+}$  формі концентрація марганцю у фільтраті сягає 1,3-2,4 мг/дм<sup>3</sup>. Ємність іоніту по кальцію сягає 1149 мг-екв/дм<sup>3</sup>, по  $Mn^{2+}$  – 62 та 141 мг-екв/дм<sup>3</sup>. Обумовлено це високою селективністю іоніту по іонах кальцію.

**Перспективи подальших досліджень.** Отримані результати дозволяють використання катіоніту КУ-2-8 та Dowex MAC-3 для очищення природних вод від іонів марганцю. В подальших дослідженнях доцільно вивчити вплив температури та рН середовища на ефективність очищення води від іонів марганцю при використанні іонообмінних методів.

#### Список використаної літератури

1. Національна доповідь про якість питної води та стан питного водопостачання в Україні за 2021 рік. Режим доступу: <https://www.minregion.gov.ua/wp-content/uploads/2022/11/proyekt-naczdopovidi-pro-yakist-pytanoi-vody-ta-stan-pytnogo-vodopostachannya-v-ukrayini-za-2021-rik.pdf> (дата звернення: 10.11.2021).
2. Alvarez-Bastida C., Martínez-Miranda V., Solache-Ríos M., Linares-Hernández I., Teutli-Sequeira A., Vázquez-Mejía G. Drinking water characterization and removal of manganese. Removal of manganese from water // Journal of Environmental Chemical Engineering. 2018. 6(2). P. 2119-2125. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.03.019>.
3. Gerke T. L., Little B. J., Maynard, J. B. Manganese deposition in drinking water distribution systems // Science of the Total Environment. 2016. Vol. 541. P. 184-193.
4. Nkele K., Mpenyana-Monyatsi L., Masindi V. Challenges, advances and sustainabilities on the removal and recovery of manganese from wastewater: A review // Journal of Cleaner Production. 2022. Vol. 377. P. 134-152. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.134152>

5. Liang-Tong Z., Li Z., Yuqing Y., Na H., Bate B. Investigation of aqueous Fe (III) and Mn (II) removal using dolomite as a permeable reactive barrier material [Electronic resource] // *Environmental Technology*. 2022. Available at: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/09593330.2021.2020340> (date of access: 11.09.2022).
  6. Zasadko I. V., Polutrenko M. S., Mandryk O. M. Використання цеоліту для очищення природних та стічних вод комунальних підприємств // *Науковий вісник НЛТУ України*. 2017. 27(5). С. 63-66. DOI: <https://doi.org/10.15421/40270513>
  7. Lyu C., Yang X., Zhang S., Zhang Q., Su X. Preparation and performance of manganese-oxide-coated zeolite for the removal of manganese-contamination in groundwater // *Environmental Technology*. 2019. 40 (7). P. 878-887. DOI: <https://doi.org/10.1080/09593330.2017.1410579>
  8. Сакалова Г. В. Науково-теоретичні основи комбінованих процесів очищення водних середовищ із використанням природних сорбентів: дис... д-ра техн. наук : спец. 21.06.01. Львів, 2016. 341 с.
  9. Bandar S., Anbia M., Salehi S. Comparison of MnO<sub>2</sub> modified and unmodified magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticle adsorbents and their potential to remove iron and manganese from aqueous media // *Journal of Alloys and Compounds*. 2021. Vol. 851. P. 156822. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156822>
  10. Husnain S. M., Asim U., Yaqub A., Shahzad F., Abbas N. Recent trends of MnO<sub>2</sub>-derived adsorbents for water treatment: a review // *New Journal of Chemistry*. 2020. 44(16). P. 6096-6120.
  11. Shukla S., Khan R., Daverey A. Synthesis and characterization of magnetic nanoparticles, and their applications in wastewater treatment: A review // *Environmental Technology and Innovation*. 2021. Vol. 24. P. 101924. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.101924>
  12. Liu S., Yu B., Wang S., Shen Y., Cong H. Preparation, surface functionalization and application of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles // *Advances in colloid and Interface Science*. 2020. Vol. 281. P. 102165. – DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102165>
  13. Гомеля, М. Д., Твердохліб, М. М., Возна, І. П. Механізм сорбційно-каталітичного очищення води від іонів марганцю // *Вісник НТУУ КПІ імені Ігоря Сікорського. Серія: Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження*. 2020. № 3. С. 58-65.
  14. 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.
  15. Голтвяницька О.В., Шаблій Т.А., Гомеля М.Д., Ставська С.С. Оцінка ефективності використання слабокислотного катіоніту Dowex MAC-3 в катіонному пом'якшенні води. *Вісник НТУУ "КПІ". Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження*. 2011. №2(8). С. 87-92.
  16. Koliehova, A., Trokhymenko, H., Gomelya, M. Mathematical Prediction of Sorption Processes of Heavy Metals on Cation Exchangers Using the Thomas Model. *Journal of Ecological Engineering*. 2021. №22(9) . P. 232-236.
- 

*Mykola Gomelya, Inna Trus, Mariia Tverdokhlib, Viktor Kamaiev*

#### **THE DEPENDENCE OF THE EFFICIENCY OF THE ION EXCHANGE OF MANGANESE IONS FROM WATER ON THE TYPE AND FORM OF THE IONITE AND ITS HARDNESS**

*Drinking water must comply physical, chemical, bacteriological and radiochemical guidelines therefore its quality should be continuously monitored before being introduced into the distribution system. Water used for human consumption may come from various sources: groundwater, spring water; water from rivers, streams, lakes, among other. A large part of the population of Ukraine uses drinking water that does not meet hygienic requirements according to various indicators. Manganese compounds are quite often present in natural waters. Their quantitative content can vary in a wide range, depending on the region, it can be 0,5-10 mg/dm<sup>3</sup>. It is worth noting that with a high content of manganese compounds in water, their removal is a rather difficult task. Removal of manganese compounds from water can be implemented using the ion exchange method, which consists of filtering water through loading in salt or acidic form. At the same time, softening and desalination of water can occur simultaneously. Therefore, the ion exchange method should be used for comprehensive water purification, softening, and removal of manganese compounds.*

*The article presents the results of obtained during the extraction of manganese ions from distilled and tap water using the strongly acidic cationite KU-2-8 and the weakly acidic cationite Dowex MAC-3. Cationites were used in Na<sup>+</sup> and Ca<sup>2+</sup> form. The concentration of manganese ions (Mn<sup>2+</sup>) was varied from 5 to 500 mg/dm<sup>3</sup>. It was shown that the sorption capacity of the cationite KU-2-8 depended on the concentration of manganese ions, the form of the ionite, the presence of hardness ions in water and was little dependent on the pH of the medium. The sorption capacity of*

the weakly acidic cationite increased with the increase in the concentration of manganese ions and with the increase in the pH of the medium, which changed with the change in the concentration of magnesium sulfate in distilled water. Sorption of manganese ions from tap water decreases for strongly acidic and weakly acidic cations, compared to solutions in distilled water, which is associated with competitive sorption of hardness ions. This is especially noticeable when using ionites in  $\text{Ca}^{2+}$  form in solutions in tap water. The use of ionites in  $\text{Ca}^{2+}$  form reduces their sorption capacity for  $\text{Mn}^{2+}$  and in distilled water to a certain extent. But this effect is smaller compared to tap water. The Thomas model was used in the work to estimate the full exchange capacity of weakly acidic cationite at low concentrations of  $\text{MnSO}_4$  solution in distilled water.

**Keywords:** manganese ions, magnetite, sorbent, catalyst, cationite

### References

1. National report on the quality of drinking water and the state of drinking water supply in Ukraine for 2021. [online]. Available at: <https://www.minregion.gov.ua/wp-content/uploads/2022/11/proyekt-naczdopovidi-pro-yakist-pytnoyi-vody-ta-stan-pytного-vodopostachannya-v-ukrayini-za-2021-rik.pdf> [date of access: 10.11.2021].
2. Alvarez-Bastida, C., Martínez-Miranda, V., Solache-Ríos, M., Linares-Hernández, I., Teutli-Sequeira, A., Vázquez-Mejía, G. (2018). "Drinking water characterization and removal of manganese. Removal of manganese from water", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, no 6(2), pp. 2119-2125.
3. Gerke, T. L., Little, B. J., Maynard, J. B. (2016). "Manganese deposition in drinking water distribution systems", *Science of the Total Environment*, no 541, pp. 184-193.
4. Nkele, K., Mpenyana-Monyatsi, L., Masindi, V. (2022). "Challenges, advances and sustainabilities on the removal and recovery of manganese from wastewater: A review", *Journal of Cleaner Production*, no 377, pp. 134-152.
5. Liang-Tong, Z., Li, Z., Yuqing, Y., Na, H., Bate, B. (2022). "Investigation of aqueous Fe (III) and Mn (II) removal using dolomite as a permeable reactive barrier material", *Environmental Technology*, [online] Available at: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/09593330.2021.2020340> [date of access: 11.10.2022].
6. Zasadko, I. B., Polutrenko, M. S., Mandryk, O. M. "Use of zeolite for cleaning of nature water and effluents of communal enterprises", *Scientific Bulletin of UNFU*, no 27. pp. 63-66.
7. Lyu, C., Yang, X., Zhang, S., Zhang, Q., Su, X. (2019). "Preparation and performance of manganese-oxide-coated zeolite for the removal of manganese-contamination in groundwater", *Environmental technology*, no 40(7), pp. 878-887.
8. Sakalova, H. V. (2016) Naukovo-teoretychni osnovy kombinovanykh protsesiv ochyshchennia vodnykh seredovyshch iz vykorystanniam pryrodnykh sorbentiv : dys. d-ra tekhn. nauk: spets. 21.06.0, Lviv, 341 p.
9. Bandar, S., Anbia, M., Salehi, S. (2021). "Comparison of  $\text{MnO}_2$  modified and unmodified magnetic  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticle adsorbents and their potential to remove iron and manganese from aqueous media", *Journal of Alloys and Compounds*, no 851, pp. 156822.
10. Husnain, S. M., Asim, U., Yaqub, A., Shahzad, F., Abbas, N. (2020). "Recent trends of  $\text{MnO}_2$ -derived adsorbents for water treatment: a review", *New Journal of Chemistry*, no 44(16), pp. 6096-6120.
11. Shukla, S., Khan, R., Daverey, A. (2021). "Synthesis and characterization of magnetic nanoparticles, and their applications in wastewater treatment: A review", *Environmental Technology & Innovation*, no 24, pp. 101924.
12. Liu, S., Yu, B., Wang, S., Shen, Y., Cong, H. (2020). "Preparation, surface functionalization and application of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  magnetic nanoparticles", *Advances in colloid and Interface Science*, no 281, pp. 102165.
13. Homelia, M.D., Tverdokhlib, M.M., Vozna, I. P. (2020). "Mechanism of sorption-catalytic purification of water from manganese ions". *Bulletin of NTUU Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute, Series Chemical Engineering, Ecology and Resource Saving*, no 3, pp 58-65.
14. Tverdokhlib, M.M., Homelia, M.D. (2019). "Sorption-catalytic purification of water from manganese compounds", *Vcheni zapysky TNU imeni V.I. Vernadskoho. Serii Tekhnichni nauky*, no 3, pp. 42 – 46.
15. Holtvianytska O.V., Shablui T.A., Homelia M.D., Stavskaya S.S. (2011). Otsinka efektyvnosti vykorystannia slabokyslotnoho kationitu Dowex MAC-3 v kationnomu pomiakshennia vody. *Bulletin of NTUU Kyiv Polytechnic Institute, Series Chemical Engineering, Ecology and Resource Saving*, no 2(8), pp. 87-92
16. Koliehova, A., Trokhymenko, H., & Gomelya, M. (2021). "Mathematical Prediction of Sorption Processes of Heavy Metals on Cation Exchangers Using the Thomas Model". *Journal of Ecological Engineering*, no 22(9), pp. 232-236.