

**Міністерство освіти й науки України  
Дніпропетровська обласна адміністрація  
Каменська міська Рада  
Дніпровський державний технічний університет**

# **ПРОГРАМА**

**Міжнародного наукового симпозиуму**

**«Тиждень еколога – 2021»**

**18-20 жовтня 2021**



**м. Кам'янське  
2021**

## REMOVAL OF MANGANESE FROM WATER BY SORBENT CATALYST

M. Gomelya, Dr. Sc. Tech., Prof., I. Trus, Cand. Sc. Tech., Assoc. Prof., M. Tverdokhlib, Cand. Sc. Tech., S. Isniuk, student, Department of Ecology and Technology of Plant Polymers, National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute", Ukraine

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. 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. It was shown that the cation exchange resin modified with magnetite provides the removal of a significant part of manganese ions due to catalytic oxidation on magnetite. The conditions of effective manganese extraction under static and dynamic conditions are determined.

Keywords: manganese (II) ions, oxidation, catalyst, sorbent, modified cation exchange resin, water purification, magnetite.

## ВИЛУЧЕННЯ МАРГАНЦЮ З ВОДИ ЗА ДОПОМОГОЮ СОРБЕНТА КАТАЛІЗАТОРА

М. Д. Гомеля, д.т.н., професор, І. М. Трус, к.т.н., доцент, М. М. Твердохліб, к.т.н., асистент, С. Існюк, студентка, кафедра Екології та технології рослинних полімерів, Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», Україна

У цій роботі представлено результати досліджень із застосування катіонообмінної смоли КУ-2-8, модифікованої сполуками заліза з отриманням магнетиту. Було встановлено механізм очищення води від іонів марганцю за допомогою катіонообмінної смоли КУ-2-8, модифікованої магнетитом. Показано, що модифікована магнетитом катіонообмінна смола забезпечує видалення значної частини іонів марганцю за рахунок каталітичного окислення на магнетиті. Визначено умови ефективного вилучення марганцю в статичних та динамічних умовах.

Ключові слова: іони марганцю (II), окислення, каталізатор, сорбент, модифікована катіонообмінна смола, очищення води, магнетит.

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 [1].

The ion exchange removal of manganese ions from natural waters is problematic, as the concentrations of hardness ions in such waters are an order of magnitude

higher than the concentration of manganese, which, accordingly, leads to the predominant removal of hardness ions from water [2]. The same can be said about baromembrane processes of water purification (reverse osmosis and electro dialysis), which provide almost complete desalination of water [3].

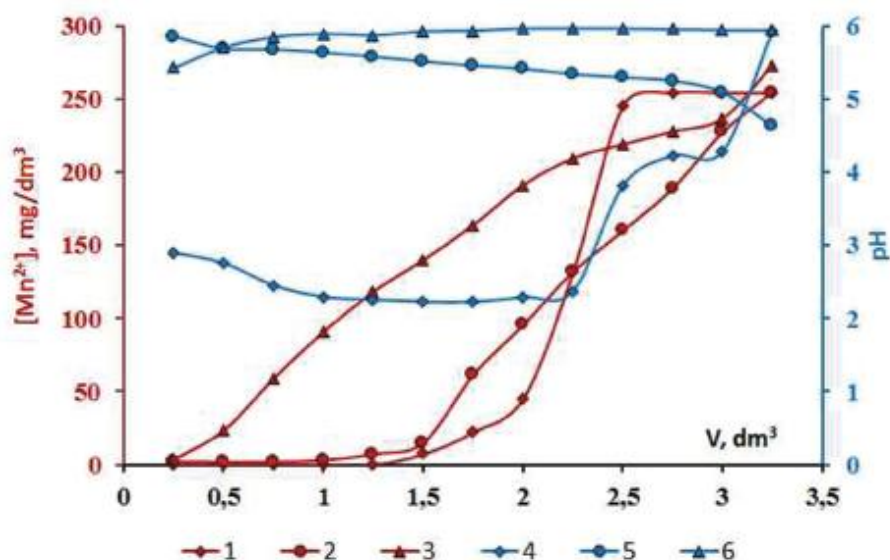
Therefore, more promising in this case are the processes based on the use of manganese oxidation catalysts and sorbents with catalytic properties. In general, the oxidation of manganese (II) ions on the surface of catalysts is accompanied by the formation of  $\text{MnO}_2$ . Although in the complete absence of chlorides, the formation of  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  is possible. It should be noted that the oxidation of  $\text{Mn}^{2+}$  ions, even in the presence of catalysts, largely depends on a set of factors, such as: pH, redox potential of the medium, the concentration of manganese and oxygen ions [4].

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. Sorbents synthesized due to iron oxide compounds are actively used in various chemical technologies. It was found that magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) nanoparticles show sorption activity against heavy metal salts [5].

The modified KU-2-8 cation exchange resin was obtained in two stages. In the first stage, the ion exchange resin was treated with a solution containing the iron (II) and iron (III) ions in the ratio  $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+}=1:2$ . The first stage lasted until the saturation of the cation exchange resin with iron ions. In the second stage, the cation exchange resin was treated with a 10% alkali solution. The mixture was stirred until complete hydrolysis of iron ions with the formation of magnetite in the pores of the cation exchange resin.

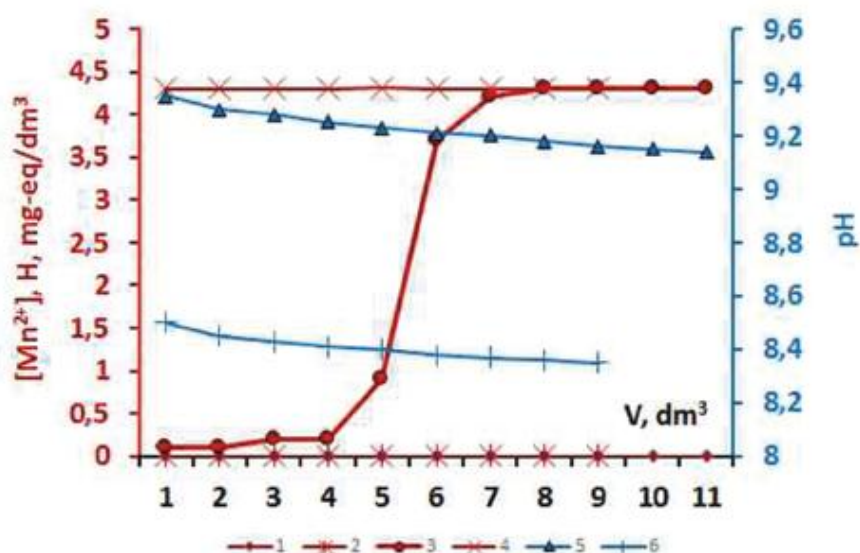
For removal of manganese from water we used unmodified and modified KU-2-8 cation exchange resin under dynamic conditions. It should be noted that when modifying the KU-2-8 cation exchange resin with magnetite at the last stage of the process, the resin is treated with alkali. In this case, the  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$  ions in the pores of the ion exchange material form magnetite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , and the cation exchange resin itself turns into  $\text{Na}^+$ -form and can effectively sorb cations from solutions, including the  $\text{Mn}^{2+}$  cations. We studied the processes of sorption of manganese ions on the KU-2-8 cation exchange resin depending on its form (Fig. 1).

As can be seen from Figure 1, the cation exchange resin effectively absorbs manganese in  $\text{H}^+$ - and  $\text{Na}^+$ -forms. In the  $\text{Ca}^{2+}$ -form, the capacity of the cation exchange resin reaches  $1700 \text{ mg-eq/dm}^3$ , while in the  $\text{H}^+$ - and  $\text{Na}^+$ -forms the capacity of the cation exchange resin in manganese exceeds  $2000 \text{ mg-eq/dm}^3$ . In this case, when using cation exchange resin in the  $\text{Ca}^{2+}$ -form, a leakage of manganese ions in the concentrations greater than  $10 \text{ mg/dm}^3$  is observed in the first samples of the filtered solution. This indicates that at low concentrations of manganese ions, they will be practically not sorbed on the cation exchange resin in the  $\text{Ca}^{2+}$ -form, due to the high selectivity of the cation exchange resin for calcium ions. This means that in this case, when using cation exchange resin, the main process will not be the removal of manganese ions, but the softening of water.



**Fig. 1.** Dependence of residual concentration of manganese ions (1; 2; 3) and pH (4; 5; 6) on the volume of the passed solution and the form of the KU-2-8 cation exchange resin ( $V_i = 10 \text{ cm}^3$ ):  $H^+$ -form (1; 4),  $Na^+$ -form (2; 5),  $Ca^{2+}$ -form (3; 6) (TDEC1= 2187  $mg\text{-eq}/dm^3$ ; TDEC2= 2169  $mg\text{-eq}/dm^3$ ; TDEC3= 1708  $mg\text{-eq}/dm^3$ )

In some cases, especially when preparing drinking water, such deep softening is impractical. In addition, the process is significantly complicated by the need to periodically regenerate the cation exchange resin from hardness ions. At the same time, there is a difficult problem of utilizing the fulfilled regeneration solutions. Therefore, we used magnetite-modified cation exchange resin to extract manganese from water in both the  $Na^+$ - and  $Ca^{2+}$ -form (Fig. 2).



**Fig. 2.** Change in the concentration of manganese ions (1,2), hardness (3,4) and pH (5,6) depending on the missed volume of a solution of manganese sulfate ( $[Mn^{2+}] = 5 \text{ mg}/dm^3$ ) in artesian water through the KU-2-8 cation exchange resin, modified with magnetite ( $V_i = 10 \text{ cm}^3$ ) and cation exchange resin forms:  $Na^+$ - form (1,3,5);  $Ca^{2+}$ -form (2,4,6)

As can be seen from Figure 2, the manganese ions were completely removed on the modified cation exchange resin in the  $\text{Na}^+$ -form at their concentration in solution at the level of  $5 \text{ mg/dm}^3$  (Fig. 2, curve 1). If  $7\text{--}8 \text{ dm}^3$  of water was missing in the first stage, manganese extraction was possible both due to sorption on the cation exchange resin and catalytic oxidation on the magnetite, then later, when all the cation exchange resin turned into the  $\text{Ca}^{2+}$ -,  $\text{Mg}^{2+}$ -form, manganese extraction was mainly due to catalytic oxidation on magnetite. This is also confirmed by the data shown in Fig. 2 (curve 2, 4). In this case, the cation exchange resin was previously converted to the  $\text{Ca}^{2+}$ -form. Therefore, it did not absorb the hardness ions from the water. Its capacity was also small during the sorption of manganese ions at their concentration of  $5 \text{ mg/dm}^3$ . It is obvious that the bulk of manganese ions were removed from the water due to catalytic oxidation on magnetite.

Obviously, in the first, rather limited stage of water purification, the processes of sorption of manganese ions along with hardness ions mainly prevail. Subsequently, when the exchange capacity of the cation exchange resin is exhausted, the extraction of manganese occurs mainly due to its oxidation on magnetite. It is likely that manganese oxide ( $\text{MnO}_2$ ) is included in the structure of magnetite or fixed in the porous polymer material that is the basis of the cation exchange resin. All this ensures the maintenance of catalyst activity. Therefore, it can work for a long period of time. It is advisable to use mechanical filters to trap the  $\text{MnO}_2$  particles that can be washed out of the sorbent.

#### References

1. Li-Hua Cheng, Zhao-Zhao Xiong, Shuo Cai, Du-Wang Li, Xin-Hua Xu. Aeration-manganese sand filter-ultrafiltration to remove iron and manganese from water: Oxidation effect and fouling behavior of manganese sand coated film // *Journal of Water Process Engineering*. 2020. Vol. 38. P. 101621
2. Gomelya, N., Ivanova, V., Galimova, V., Nosachova, J., Shabliy, T. Evaluation of cationite efficiency during extraction of heavy metal ions from diluted solutions // *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2017. Vol. 5/6(89). P. 4–10.
3. Norherdawati Kasim, Norherdawati Kasim, Abdul Wahab Mohammad, Abdul Wahab Mohammad, Siti Rozaimah Sheikh Abdullah. Iron and Manganese Removal by Nanofiltration and Ultrafiltration Membranes: Influence of pH Adjustment // *Malaysian Journal of Analytical Sciences*. 017. Vol. 21(1). P.149-158.
4. Mamchenko A. V., Chernova N. N. Water purification of manganese compounds by a sorbent-catalyst at different pH and salt content // *Journal of Water Chemistry and Technology*. 2013. Vol. 35, Issue 1. P. 30–35.
5. Застосування феритних матеріалів в процесах очищення води: монографія / В. М. Радовенчик В. М., Іваненко О. І., Радовенчик Я. В., Крисенко Т. В. Застосування феритних матеріалів в процесах очищення води: монографія. – Біла Церква: Видавництво О. В. Пшонківський, 2020. – 215 с.

17.	Павличенко А.В., Кулина С.Л. Техногенні та екологічні наслідки закриття вугільних шахт в червоноградському гірничо-промисловому регіоні.....	53
18.	Біляєв М.М., Козачина В.А., Біляєва В.В., Берлов О.В., Якубовська З.М. Прогнозування екологічних наслідків у випадку горіння твердого ракетного палива.....	57
19.	Андрєєв В.Г., Слаба Л.А. Нові підходи до оцінці ефективності використання водних ресурсів у промисловості.....	59
20.	Антарьова Ю.В., Белянська О.Р., Ващенко Л.В. Дослідження процесу переробки рідких відходів виробництва карбаміду із використанням біофільтру.....	61
21.	Біляєв М.М., Козачина В.А., Цуркан В.В., Чирва М.В. Комплекс математичних моделей в задачах очистки стічних вод.....	63
22.	Гомеля М. Д., Трус І. М., Твердохліб М. М., Існюк С. Вилучення марганцю з води за допомогою сорбента каталізатора.....	65
23.	Гомеля М.Д., Шаблій Т.О., Захарін Д.А. Оцінка ефективності використання органічних кислот як промивних розчинів теплообмінного обладнання.....	69
24.	Іваненко О.І., Носачова Ю.В., Кузова Г.Ю. Оцінка протикорозійних властивостей композицій промивних розчинів теплообмінного обладнання.....	72
25.	Іванченко А.В., Сокол О.Д., Хавікова К.Є., Волошин М.Д. Перспективи хімічної активації природних сорбентів.....	75
26.	Климчук І.Я., Архипова Л.М. Огляд екологічних досліджень природних водних джерел карпатського туристичного регіону.....	78
27.	Конє Мохамед Сумана, Гончар Р.О. Загальна оцінка стану водних ресурсів Полтавщини.....	82
28.	Омелич І.Ю., Непошивайленко Н.О. Удосконалення моделей водозбірних областей малих річок з використанням геоінформаційних технологій.....	85
29.	Толстенкова К.М., Трус І.М., Гомеля М. Д. Сучасні методи знекиснення води – переваги та недоліки.....	88
30.	Фролова М.А., Чуклин А.А., Довгий І.І., Тананаєв І.Г. Аналіз радіонуклідної забрудненості вод Чёрного моря.....	91
31.	Якшин Т.С., Зберовський О.В. Екотоксикологічна оцінка якості питної води методами біотестування тест-організмами DANIO RERIO...	95
32.	Якшин Т.С., Гупало С.Ф. Екотоксикологічна оцінка якості питної води методами біотестування тест-організмами lepidium sativum l...	98
33.	Корнієнко О.В., Губа О.О. Непошивайленко Н.О., Ю.М. Сорока Оцінка об'ємної активності природних радіонуклідів у природних водах в межах діяльності уранових шахт.....	100
34.	Коровін В., Погорєлов Ю., Шестак Ю., Валяєв А., Е. Реро, М.Т. Lopez Bertani Переробка розсолів станцій опріснення для зменшення впливу на довкілля.....	104