

УДК 628.147

## ОБҐРУНТУВАННЯ МОЖЛИВОСТІ ОЧИЩЕННЯ ПІДЗЕМНИХ ВОД ІЗ ПОНАДНОРМОВИМ ВМІСТОМ $Fe^{2+}$ і $Mn^{2+}$ ЗА ДОПОМОГОЮ СПРОЩЕНОЇ АЕРАЦІЇ ПО БЕЗРЕАГЕНТНІЙ СХЕМІ

Д.В. ЧАРНИЙ, канд. тех. наук  
Інститут водних проблем і меліорації НААН

*Представлено аналіз традиційних технологій деманганації. Розглянуто окиснення розчинних  $Fe^{2+}$  і  $Mn^{2+}$  за допомогою спрощеної аерації атмосферним  $O_2$ . Наведено термодинамічне обґрунтування можливості протікання цього процесу і означена присутність енергетичного бар'єра при окисненні  $Mn^{2+}$ . Проаналізовані природні чинники, що сприяють подоланню енергетичного бар'єра і які є поширеними елементами, що входять до складу типових підземних вод. Розкрита роль у цьому процесі заліза, різниці фаз – рідка/тверда, адсорбційної здатності твердої фази відносно  $Mn^{2+}$  та впливу біогенного фактора і його особливості. Проаналізовано біогеохімічний цикл марганцю. Спираючись на природні процеси, що відбуваються в процесі біогеохімічного циклу марганцю, збудовано промислові установки, що забезпечують ланцюг із технологічних процесів, здатних за безреагентною схемою долати енергетичний бар'єр при деманганації вод з понаднормовими концентраціями  $Fe^{2+}$  і  $Mn^{2+}$  шляхом їх окиснення атмосферним киснем.*

**Ключові слова:** деманганація, знезалізнєння, кінетика, термодинаміка, кисень, абіотичні,  $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe(OH)_2^+$ , окиснення, каталізатор, гетерогенний, каталіз, залізо-марганцеві кірки, літоавтотрофи, фази, тверда, рідка, адсорбція, мікробіота, мікробний, біогеохімічний, цикл, рН, Eh, rH<sub>2</sub>

**Актуальність питання.** В Україні основним джерелом водопостачання сіл, селищ і невеликих міст традиційно є підземні води. Більшість цих вод мають понаднормативні концентрації сполук заліза, марганцю і сірководню. Якщо видалення понаднормових концентрацій заліза методом окиснення атмосферним  $O_2$  розчинного  $Fe^{2+}$  і переведенням його в нерозчинну форму  $Fe^{3+}$  з утворенням гідроокису  $Fe(OH)_3$  і з наступним її вилученням шляхом фільтрування вже давно є усталеним і порівняно дешевим процесом, то питання очищення марганцевмісних вод для таких водоспоживачів становить гостру і фактично нерозв'язану проблему. Для традиційних технологій водоочистки у таких населених пунктах просто відсутній кваліфікований обслуговуючий персонал, потрібний для класичної реагентної схеми [1–5], а застосування сучасних каталітичних фільтруючих матеріалів, головним чином іноземних, обмежується цінним фактором.

Усі наведені технологічні рішення слугують одній меті – переведенню розчинних сполук  $Mn^{2+}$  у нерозчинну – найчастіше у оксидну форму  $MnO_x$ .

Відповідно вирішення питання надійного, доступного і ефективного процесу окиснення  $Mn^{2+}$  в поширених у нас підземних водах з

одночасним вмістом понаднормових концентрацій розчинних іонів  $Fe^{2+}$  і  $Mn^{2+}$  є актуальним і нагальним.

**Термодинамічні особливості і кінетичні обмеження процесу окиснення  $Mn(II)$ .** Природні процеси окиснення  $Mn(II)$  намагалися моделювати експериментально при різних концентраціях реагентів, варіюючи рН і Eh, у стерильному і мікробному середовищах, а також розраховували методом рівноважної термодинаміки [6–9].

**Енергетичний бар'єр.** Відповідно до засад термодинаміки, окиснення  $Mn(II)$  атмосферним киснем цілком можливе [8, 10, 11], але кінетичні обмеження настільки значні, що воно відбувається вкрай повільно. Згідно розрахунків Дж. Хема в "автокаталітичній реакції" [8] окиснення марганцю киснем відбувається відповідно до рівняння (1):

$$\frac{-d[Mn^{2+}]}{dt} = k_0[Mn^{2+}] + k_1[MnO_2][O_2][OH^-]^2, \quad (1)$$

де Mn – марганець; O – кисень; H – водень.

Відповідно до цього рівняння, при рН = 8,5 для формування шару оксиду марганцю товщиною 0,1 мм потрібно близько 1 млн. років.

Експериментально доведено, що лише при  $pH > 8,5$ , високих  $Eh$  ( $pO_2 \sim 1$  атм) і високих концентраціях  $Mn^{2+} > 25$  мг/кг (450 мкмоль) можливе окиснення  $Mn(II)$  за термін від декількох тижнів до місяців [12]. Процес гетерогенний каталітичний: порція оксиду і гідроксиду  $Mn(IV)$ , що утворилася, сорбує  $Mn^{2+}$  і каталізує його окиснення. Але цілком можливий початок осадження марганцю без первинної адсорбції, лише за рахунок різниці фаз: експериментально доведено, що окиснення  $Mn(II)$  каталізується поверхнями оксидів і силікатів заліза і деяких інших твердих фаз, у тому числі пластмас, акулічних зубів тощо [11].

Експериментами Л.П. Лістової [6] з водними гомогенними розчинами  $MnCl$  і  $MnSO_4$  доведено, що двовалентний марганець надзвичайно стійкий до окиснення. Навіть при  $pH$  від 8,0-8,5 до 9,9-10,1 іони  $Mn^{2+}$  в розчинах утримувалися в концентрації від 85-90 мг/дм<sup>3</sup> до 0,5-0,3 мг/дм<sup>3</sup>. Більш того, після утворення осаду  $Mn(OH)_2$  із подальшим його окисненням до манганату (ніяких сполук  $Mn(IV)$  в експерименті отримати не вдалося) відбувалося значне зниження  $pH$  розчину.

**Абіогенне подолання енергетичного бар'єра.** Враховуючи енергетичний бар'єр, слід розглянути можливість складових природної води впливати на кінетику формування нерозчинних сполук марганцю.

Так, у дослідях [6] в сольових розчинах, що імітують морську воду, при контакті з атмосферним киснем марганець починав сідати при  $pH$  7,1 і повністю осідав при  $pH$  9,95. Значення  $Eh$  становили при цьому від +460 до +265 мВ. Ці осади (близькі до брауніту) при  $pH > 9$  вже містили домішки  $MnO_2$ , частка якого швидко наростала навіть при невеликому подальшому зростанні  $pH$ . Це доказує вплив сольового складу та загальної мінералізації на кінетику процесу окиснення.

Суттєвим також є вплив розчиненого заліза. Марганець ще легше окиснюється при його спільному осадженні з залізом [10, 13]. Рентгеноаморфні осади гідроксидів  $Mn$  і  $Fe$  починали формуватися вже при  $pH$  6,7-7,0, інтенсивно сідали при  $pH$  8,0-8,12 ( $Eh = +355$  мВ), а повне осадження марганцю було досягнуто в досліді при  $pH = 8,9$  і  $Eh = +315$  мВ. Причиною ефективного окиснення марганцю є каталітична дія гідроксиду

заліза. Відповідно до термодинамічних розрахунків Дж. Хема, якщо в аерованій воді розчинені одночасно у мікрограмових (- 5 – 6 мкг/дм<sup>3</sup>) кількостях  $Mn^{2+}$  і  $Fe^{2+}$ , то вони будуть окиснюватися і гідролізуватися відповідно до таких реакцій [9]:

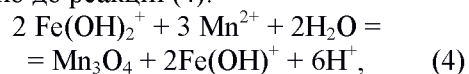


$$K_{Fe} = [H^+]/[FeOH^+][O_2(\text{водн.})] = 10^{49,09};$$



$$K_{Mn} = [H^+]/[Mn^{2+}]^6[O_2(\text{водн.})] = 10^{36,54}.$$

Оскільки константа  $K_{Fe} > K_{Mn}$ , то окиснення і гідроліз заліза протікає набагато швидше, ніж марганцю. На проміжній стадії процесу гідролізу  $Fe(II)$  утворюється певна кількість неповністю гідролізованого іона  $Fe(OH)_2^+$ . За [8] гідроксокомплекс  $Fe(OH)_2^+$  може виступати окиснювачем для  $Mn^{2+}$  відповідно до реакцій (4).



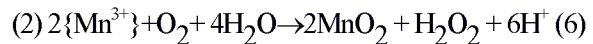
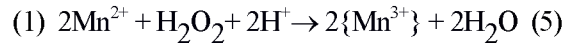
$Fe(III)$  каталізує повільний процес окиснення  $Mn^{2+}$ . Як зазначає Дж. Хем, «щоб отримати істотний каталітичний ефект, механізм рециклізації, в якому  $FeOH^+$  конвертується в  $Fe(OH)_2^+$  киснем і вертається назад в  $FeOH^+$  шляхом реакції з  $Mn^{2+}$ , має бути відносно швидким, якщо в системі присутні лише малі концентрації розчиненого заліза [8]».

Тверді фази у вигляді основи для відкладів сполук  $Mn(IV)$  каталізують процес окиснення  $Mn(II)$ . Експериментально досліджено, що поверхні оксидів і силікатів заліза і багатьох інших твердих фаз, в тому числі синтетичного походження, слугують ядрами залізо-марганцевих конкрецій (ЗМК) і залізо – марганцевих кірок (ЗМ-кірок) [11]. Слід зауважити, що каталізу обов'язково передуює сорбція  $Mn(II)$  на поверхні будь-якої твердої фази; в розчині (за відсутності твердої фази) помітного окиснення  $Mn(II)$  не відбудеться [13].

**Біогенні чинники подолання кінетичного бар'єра.** Надзвичайна повільність абіогенного окиснення марганцю знаходиться в очевидному протиріччі з широким розповсюдженням манганатів в зоні гіпергенезу - в ґрунтах, алювії, болотах, озерах і в кисневих водах на дні морів і океанів у формі ЗМК і ЗМ-кірок. Тому вже давно з'явилися міркування, що процес окиснення  $Mn(II)$  не обходиться без участі

біоти [14], яка знімає кінетичні обмеження і збільшує швидкість окиснення Mn(II) на багато порядків. За оцінками проф. Б. Тебо [12], бактеріальний процес прискорює окиснення Mn(II) на 5 порядків в порівнянні з абіогенним окисненням.

Як і в абіогенному процесі, мікробне окиснення Mn(II) до Mn(IV) є дворівневим процесом, в якому на проміжній стадії утворюється комплекс Mn(III) з ферментом, що позначається як {Mn<sup>3+</sup>} [15]:



У реакції (5) фігурує перекис водню, який може продукуватися залізобактеріями і при цьому Mn(II) може використовуватися мікроорганізмами для нейтралізації перекису водню. Схему біологічного процесу окиснення Mn(II) як джерела енергії наведено на (рис.1).

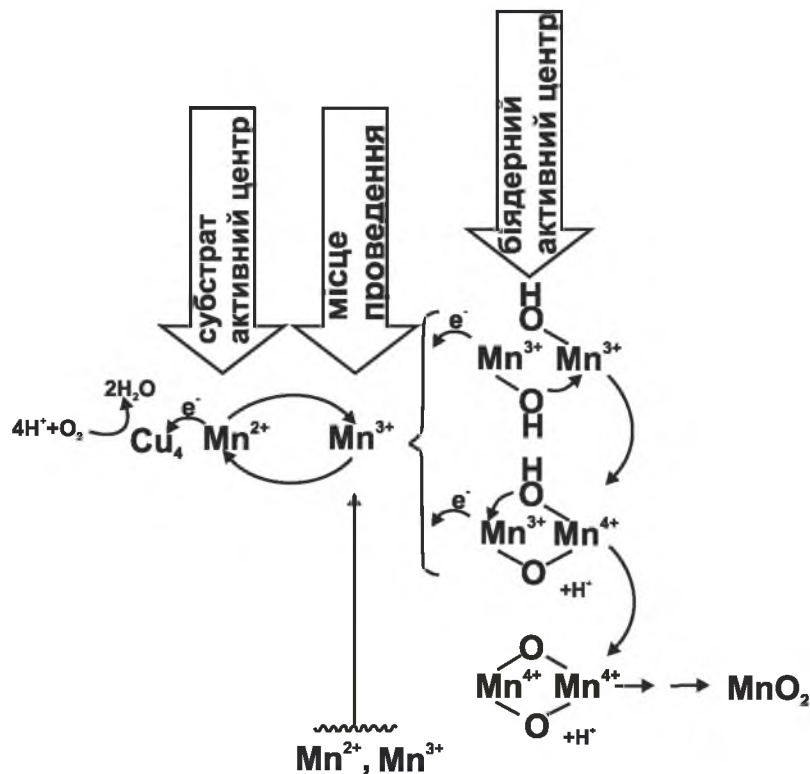


Рис.1. Схема процесу біологічного окиснення Mn(II)

Для функціонування будь-якої бактеріальної культури необхідним є дотримання низки умов, серед яких - певна мінімальна концентрація їжі - субстрату і енергії, нижче якої метаболізм неможливий, а також певні параметри середовища: значення температури, рН та Eh.

Як зазначає Б. Чисвел [16], в природних прісних водах (озерах і водосховищах) лімітуючим фактором процесу окиснення Mn(II) є не кількість видів мікробіоти, а концентрація розчиненого кисню. «Щоб завершити окиснення  $\text{Mn}^{2+}$  до  $\text{MnO}_x$  потрібна концентрація розчиненого кисню приблизно 5-6 мг/л» [16].

Можна стверджувати, що, враховуючи кінетичні обмеження, термодинамічно

дозволене формування манганатів в абіогенному середовищі в нормальному діапазоні рН зазвичай відбувається вкрай повільно і за обов'язкової участі каталізу на поверхні твердих фаз. Лише втручання в процес літо автотрофної мікробіоти збільшує швидкість процесу окиснення  $\text{Mn(II)} \rightarrow \text{Mn(III, IV)}$  на 4-5 порядків і тому біота набуває визначального значення у гіпергенній геохімії марганцю, у тому числі й у рудогенезі. Як зазначив В.С. Савенко у своїй книзі, «мабуть, в природних водах зони гіпергенезу жоден абіогенний процес не здатний конкурувати з процесом мікробіологічного окиснення розчинених форм не тільки марганцю (II), а й заліза (II), яке в нейтральному і слаболужному

середовищі в присутності молекулярного кисню дуже швидко переходить у тривалентний стан» [17]. Також з'ясовано, що хоча збільшення Eh (тобто зростання концентрації розчиненого O<sub>2</sub>) завжди сприятливе для бактеріального окиснення Mn(II), найбільш інтенсивно цей процес

протікає в субоксидній зоні вище кордону редокс-розділу (H<sub>2</sub>S/O<sub>2</sub>) в стратифікованих басейнах, тобто при дуже низькій концентрації розчиненого O<sub>2</sub> [11, 18].

Особливу роль біоти і води в біогеохімічному циклі марганцю наведено на схемі (рис.2).

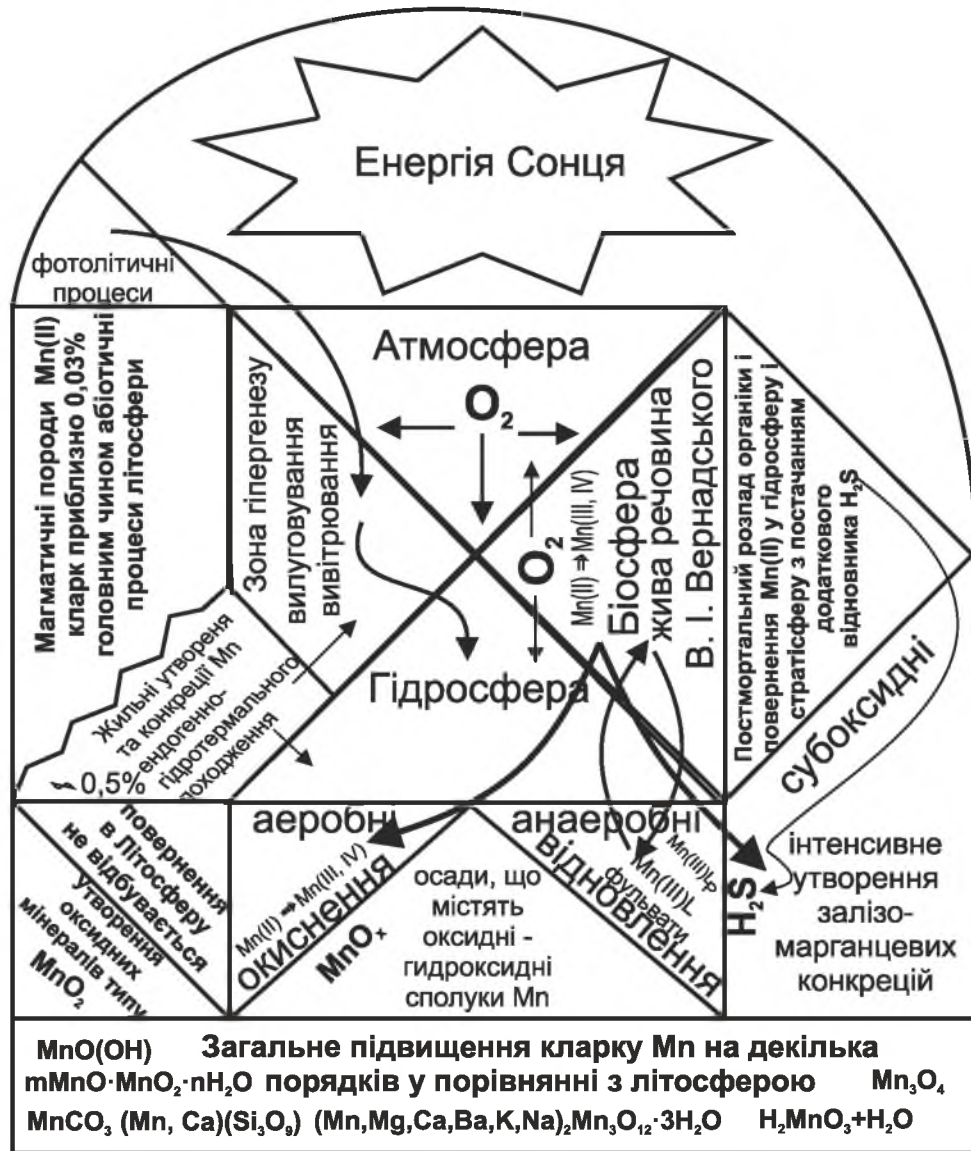


Рис. 2. Спрощена схема біогеохімічного циклу марганцю

Мікробне вилюговування розсіяних елементів відбувається не тільки шляхом окиснення, але і при відновленні окиснених руд. У ньому беруть участь мікроорганізми, що відносяться до різних систематичних груп. Зокрема, відновлення Mn<sup>4+</sup> до Mn<sup>2+</sup> здійснюється бактеріями родів *Bacillus* і *Pseudomonas*. Наприклад, види *Bac. polymyxa* і *Bac. circulans* легко відновлюють марганець

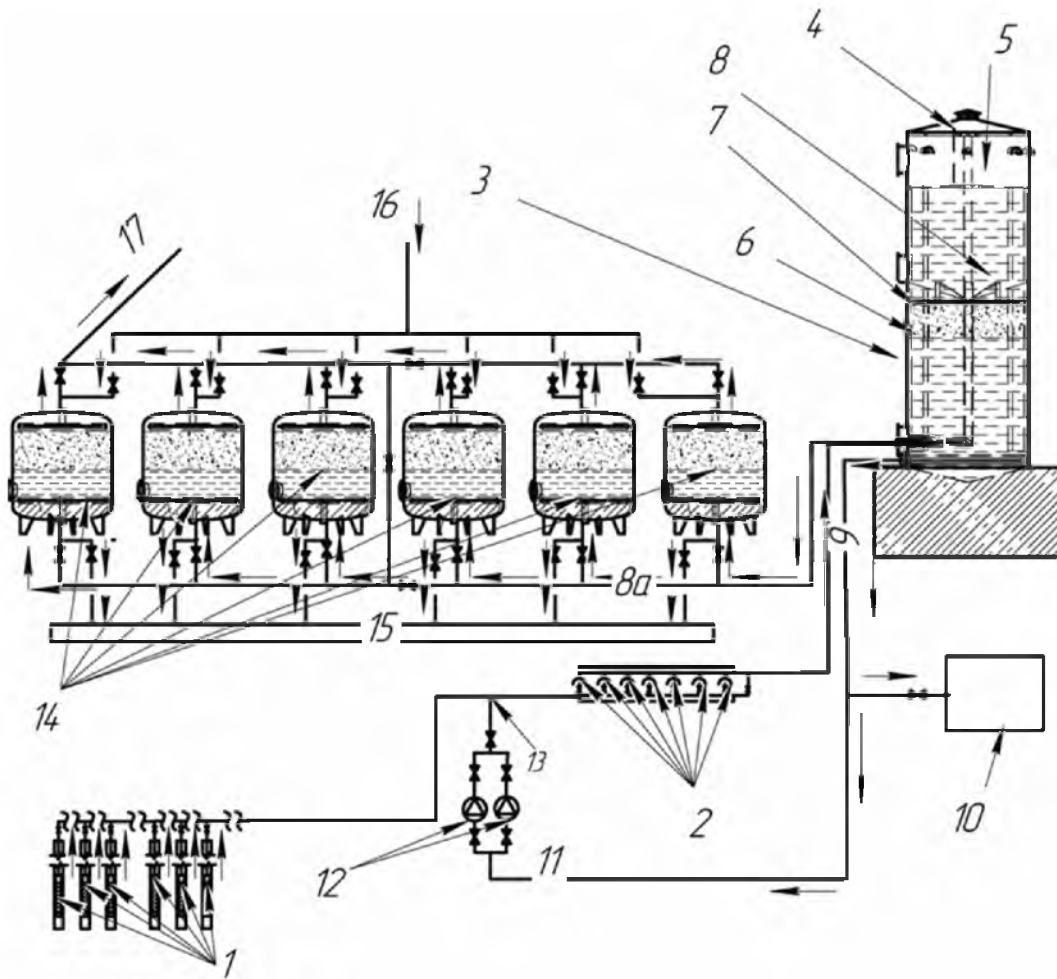
у складі піролюзиту MnO<sub>2</sub> і вимивають у гідросферу.

У процесі циклу марганцю відбувається його поступове накопичення в осадових породах. При цьому провідну роль в його окисненні відіграє біота. У той же час бар'єрна функція органічної речовини (живої речовини після постмортальних змін) слабо проявилася. Дійсно, Mn (на відміну від багатьох інших біофільних «мікро-



елементів», наприклад Mo, Cu, Zn, Co) не накопичується у вуглецевих біолітах - грунтах, вугіллі, торфах і т.п.[19 - 21]. Роль гідросфери як транспорту і концентратору марганцю в умовах Землі є взагалі незамінна.

**Технологічне рішення.** Схема комплексного очищення підземних вод з надлишковими концентраціями Fe(II), Mn(II) м. Узин Київської обл. наведена на рис.3.



**Рис. 3. Схема споруд реконструйованої станції знезалізнення води м. Узин:**

1 – водозабірні свердловини; 2 – ежекційний вузол; 3 – комбінований пре фільтр; 4 – спрощений аератор; 5 – камера дегазатор; 6 – фільтруюче завантаження; 7 – несправжене дно; 8 – відбір попередньо обробленої води; 8а – лінія надходження попередньо обробленої води на прояснювальні фільтри; 9 – лінія скиду промивних вод з префільтру; 10 – дренажний колодязь збору промивної води; 11 – лінія надходження концентрату гідроксиду заліза з підфільтрового шару на насосний вузол; 12 – насосний вузол підмішування концентрату гідроксиду заліза у вихідну воду; 13 – вузол введення концентрату гідроксиду заліза у вихідну воду; 14 – прояснювальні фільтри; 15 – лоток скиду промивних вод; 16 – лінія надходження промивної води для промивки прояснювальних фільтрів; 17 – лінія надходження очищеної води до РЧВ.

Вода зі свердловин надходить до вузла аерації, де за допомогою ежекторів насичується повітрям. Далі вода надходить на комбінований префільтр – контактний фільтр-відстійник з шаром зваженого осаду, де у верхній камері споруди відбувається дегація проаерованої води. З цієї камери дегазо-

вана вода надходить у підфільтровий простір. У підфільтровому просторі відбувається контакт попередньо обробленої води з зваженими пластівцями  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Це каталізує процесу переведенні  $\text{Fe}^{2+}$  у  $\text{Fe}^{3+}$  і укрупнення пластівців колоїдів  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . У той же час  $\text{Fe}^{3+}$  слугує каталізатором полімеризації кре-

мнієвих кислот [25] і відповідного утворення неорганічного флокулянту на основі кремнійзалізогогідроксидних комплексів. При переході  $\text{Fe}^{2+}$  у  $\text{Fe}^{3+}$  у товщі зваженого осаду утворюється стабільна зона, де постійно присутні не до кінця гідролізовані іони  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ . Вони каталізують процес окиснення  $\text{Mn}(\text{II})$  [8-11]. Більша частина  $\text{Fe}^{2+}$  переходить у  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  в зоні шару завислого осаду. Невелика частка затримується в товщі фільтруючого завантаження префільтру і утворює плівку на поверхні гранул пінополістиролу. Плівка гідроксиду заліза є адсорбентом для початкової концентрації іонів  $\text{Mn}^{2+}$  [26]. У результаті аерації і переведення  $\text{Fe}^{2+}$  у  $\text{Fe}^{3+}$  змінюється Eh характеристик води, вона суттєво підвищується і з від'ємної стає додатною  $+(70 \div 200)$  мВ.

Зміна Eh характеристики води сприяє розповсюдженню автолітотрофної мікробіоти. Імобілізація цієї мікробіоти на плаваючому фільтруючому завантаженні забезпечує покращений енерго-масообмін, характерний для біосорберів [27-30]. При цьому недостатність  $\text{Fe}^{2+}$ , як необхідної умови енергозабезпечення залізобактерій, заміщується  $\text{Mn}^{2+}$ . Таким чином, процеси окиснення  $\text{Mn}^{2+}$  інтенсифікуються під час проходження проаерованої води крізь шар зернистого завантаження та контакту розчинного  $\text{Mn}^{2+}$  із закріпленими на зернах завантаження залізобактеріями роду *Leptothrix*. Вони виділяють в процесі своєї життєдіяльності значні кількості перекису водню, як продукту метаболізму, у зв'язку з відсутністю в них достатніх обсягів ферменту каталази, який розщеплює  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Це прискорює перехід  $\text{Mn}^{2+}$  у  $\text{Mn}^{4+}$  і сприяє утворенню на гранулах фільтруючого завантаження плівки – своєрідного "сорбенту-каталізатора" зі значним вмістом вищих оксидів марганцю. Утворений в підфільтровому просторі значний об'єм заважених з пластівців колоїдів  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  частково відбирається насосами CALPEDA MXH 80Y і подається як залізозмісний коагулянт перед вузлом аерації. При цьому ежектори вузла аерації додатково виконують роль змішувачів коагулянту з вихідною водою. Це сприяє полімеризації кремнієвих кислот [25]. Після заселення фільтруючого завантаження залізобактеріями і утворення на його поверхні залізо-марганцевої кірки-каталізатору відпадає необхідність використання  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  як попереднього реагенту. Вода після префільт-

ру самопливом надходить на переобладнані прояснювальні фільтри станції знезалізнення, де відбуваються процеси подальшого доочищення води з використанням як фізико-хімічних, так і біологічних чинників.

Після проходження води через групи паралельно працюючих прояснювальних фільтрів вона самопливом по існуючих трубопроводах надходить до РЧВ.

Технологічні розрахунки виконуються згідно нормативних вимог ДБН В.2.5-74:2013.

Оцінка економічного ефекту виконана для впровадженої станції очистки підземних вод водозабору м. Узин продуктивністю 1440 м<sup>3</sup>/добу (60 м<sup>3</sup>/год) показала значний економічний ефект і доцільність практичного її застосування.

**Висновки.** Відповідно до наведених літературних джерел відомо, що існує енергетичний бар'єр окиснення  $\text{Mn}^{2+}$  розчинним у воді  $\text{O}_2$ . У той же час це стосується в першу чергу води, де присутній гомогенний розчин самого  $\text{Mn}^{2+}$  без інших компонент. З іншого боку, не існує термодинамічної заборони для окиснення  $\text{Mn}^{2+}$  розчинним атмосферним киснем  $\text{O}_2$ , який був введений у марганцевмісну воду шляхом спрощеної аерації. Відомо, що деякі складові природних вод можуть слугувати каталізаторами і навіть чинниками окиснення  $\text{Mn}(\text{II}) \rightarrow \text{Mn}(\text{IV})$ , це особливо стосується Fe. Залізо є найпоширенішим компонентом з понаднормовою концентрацією в підземних водах України. Відповідно його використання в процесі деманганзації як природного реагенту, що сприяє подоланню енергетичного бар'єра окиснення  $\text{Mn}^{2+}$  порівняно незначними концентраціями  $\text{O}_2$  з паралельним вилученням надлишків  $\text{Fe}_{\text{заг}}$ , є логічним і економічно привабливим.

Також слід врахувати необхідність створення різних фаз: розчин/тверда фаза як ще одного необхідного чинника для процесу утворення відкладень з вищих оксидів марганцю на поверхнях, здатних до адсорбції іонів  $\text{Mn}^{2+}$ . Утворення ЗМК з вмістом вищих оксидів марганцю в свою чергу будуть спричиняти гетерогенний каталітичний процес окиснення  $\text{Mn}(\text{II}) \rightarrow \text{Mn}(\text{IV})$ .

У процесі аерації і знезалізнення таких вод відбувається зміна Eh і є висока вірогідність створення сприятливих умов для

життєдіяльності літоавтотрофної мікробіоти, яка ще більше прискорює процес окиснення  $Mn^{2+}$ . У той же час така біота не вимагає якихось особливих умов для забезпечення розчинним киснем. Системи спрощеної аерації гарантовано дозволяють наситити воду атмосферним киснем з концентрацією 5 і більше  $mg/dm^3$ , що є достатнім для проходження процесу деманганациї як по абіотичному, так і по біотичному шляху.

У випадку створення сприятливих умов для життєдіяльності літоавтотрофної мікробіоти процеси деманганациї і знезалізнення значно прискоряться без додаткових джерел надходження  $O_2$ .

Фактично для запуску кінетично ефективного процесу деманганациї підземних вод, з характерним для України одночасним понаднормовим вмістом розчинних іонів  $Fe^{2+}$  і  $Mn^{2+}$ , по безреагентній технології потрібно:

1. Проаерувати воду, насичуючи її киснем.
2. Створити умови, при яких постійно відбувається поступова зміна концентрацій  $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$  і де стабільно присутній не повністю гідролізований іон  $Fe(OH)_2^+$ .
3. Забезпечити постійну присутність у воді, що очищається, твердої фази, яка здатна

відігравати роль ядер для утворення ЗМК, або твердого субстрату для утворення ЗМ-корок. Для пришвидшення цього процесу необхідно щоб тверда фаза мала здатність до адсорбції  $Mn^{2+}$ . Після утворення ЗМК або ЗМ-кірок процес  $Mn(II) \rightarrow Mn(IV)$  буде проходити як гетерогенний каталіз.

4. У дуже вірогідному випадку створення сприятливих умов по співвідношенню  $pH/Eh$ , тобто при  $pH_2$ , що знаходиться у межах 14 – 18 [22-24], можливий перехід до превалюючого біологічного процесу окиснення  $Mn(II) \rightarrow Mn(IV)$ . Для підвищення кінетичної ефективності протікання біологічних процесів необхідно створити умови, подібні до умов енерго- і масообміну у біореакторах з псевдозрідженим шаром носія іммобілізованої мікробіоти.

Згідно з цими принципами були побудовані як експериментальні, так і промислові установки, що працюють по запропонованим безреагентним технологічним схемам і забезпечують тим самим економію як фінансових, так і природних ресурсів, що, на наш погляд, і є впровадженням ресурсозберігаючих технологій.

### Бібліографія

1. Николадзе Г.И. Улучшение качества подземных вод / Г.И. Николадзе. — М. : 1987. — 240 с.
2. Николадзе Г.И. Обезжелезивание природных и оборотных вод. / Г.И. Николадзе. — М.: 1978. — 120 с.
3. Кулаков В.В. Обезжелезивание и деманганация подземных вод / В.В. Кулаков, Е.В. Сошников, Г.П. Чайковский. - Хабаровск: ДВГУПС, 1998 – 100 с.
4. Клячко В.А. Очистка природных вод / В.А. Клячко, И.Э. Апельцин. — М: Литература по строительству. —1971. — 571 с.
5. Золотова Е.Ф. Очистка воды от железа, марганца, фтора и сероводорода / Е.Ф. Золотова, Г.Ю. Асс. — М.: 1975. — 176 с.
6. Листова Л.П. Физико-химические исследования условий образования окисных и карбонатных руд марганца. / Л.П. Листова. — М.: АН СССР, 1961. — 119 с.
7. Гаррелс Р.М. Растворы, минералы, равновесия / Р.М. Гаррелс, Ч.Л. Крайст. — М. : МИР, 1968. — 367 с.
8. Hem J.D. Chemical equilibria and rates of manganese oxidation / J.D. Hem // U.S. Geol. Surv. Water Supply. Pap. — 1963. — No.1667A. — 63 p.
9. Hem J.D. Reactions of metal ions at surfaces of hydrous iron oxide / J.D. Hem. — 1977. — P. 527-538
10. Юдович Я.Э. Основные закономерности геохимии марганца / Я.Э. Юдович, М.П. Кетрис. — Сыктывкар: Коми НЦ УрО РАН, 2013. — 40 с.
11. Юдович Я.Э. Почему Fe-Mn-конкреции имеют ядра? / Я.Э. Юдович.// Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН. - № 8 - 2007. - С.7-10

12. Tebo В.М. *The molecular geomicrobiology of bacterial manganese (ii) oxidation* / В.М. Tebo, К. Geszvain, S.-W. Lee // *Geomicrobiology: Molecular and Environmental Perspective*. — New York: Springer, 2010. — P. 285–308.
13. Юдович Я.Э. *Геохимия марганца* / Я.Э. Юдович, М.П. Кетрис. — Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2014. — 540 с.
14. Вернадский В.И. *Геохимическая история марганца* / В.И. Вернадский // *Очерки геохимии*. — 1983. — № 7. — С. 82–100.
15. Tebo В.М. *Bacterial-mediated mineral formation: insight into manganese (ii) oxidation from molecular genetic and biochemical studies* / В.М. Tebo, W.C. Ghiorse, L.G. van Waasbergen // *Geomicrobiology: Interaction Between Microbes and Minerals*. — Washington, D.C.: Min. Soc. Amer., 1997. — P. 225–266.
16. Чисвел Б. *Формы существования марганца в водах водохранилищ* / Б. Чисвел // *Литологические и полезные ископаемые*. — 1998. — № 5. — С. 549–554.
17. Савенко В.С. *Физико-химический анализ процессов образования железо-марганцевых конкреций в океане* / В.С. Савенко. — М.: ГЕОС, 2004. — 156 с.
18. Юдович Я.Э. *Парадоксы геохимии марганца* / Я.Э. Юдович. // *Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН*. - № 5(209). - 2012. - С.19–24.
19. Виноградов А.П. *Геохимия редких и рассеянных элементов в почвах* Изд. 2-е, доп. М.: АН СССР, 1957. - 237 с.
20. Юдович Я.Э., Кетрис М.П. *Токсичные элементы-примеси в ископаемых углях* Екатеринбург: УрО РАН. — 2005. - 655 с.
21. Юдович Я.Э., Кетрис М.П. *Элементы-примеси в черных сланцах*. - Екатеринбург.: УИФ Наука, — 1994. — 304 с.
22. Чарний Д.В. *Досвід застосування біологічного методу очистки багатоконпонентних підземних вод* / Д.В. Чарний // *Вода і водоочисні технології*. — 2012. - №2(8). - С. 28–36.
23. Мушэ П. *Биологическая деферризация воды: обоснование и реализация*. / П. Мушэ, Г.Н. Герасимов. // *Водоснабжение и санитарная техника*. 2006. - №11. - С. 40–46.
24. Mouchet P. *From conventional to biological removal of iron and manganese in France* / P. Mouchet // *J. Am. Water Works Assoc.* — 1992. — №84(4). — P. 158–162.
25. Айлер Р. *Химия кремнезема ч.-1.* / Р. Айлер. - М.: Мир, 1982. — 416 с.
26. Болдырев К.А. *Геохимическое моделирование процессов внутрипластовой очистки подземных вод от железа и марганца* / К.А. Болдырев. — М.: НИИ ВОДГЕО. - 2011. — 23 с.
27. Василенко І.В. *Інженерний розрахунок анаеробного біореактора з псевдозрідженим шаром завантаження* / І.В. Василенко, О.І. Давиденко // *Проблеми водопостачання, водовідведення та гідраліки*. - 2007. - С. 103–108
28. Василенко, М.Г. *Рециркуляція в биосорбере с псевдооживленою загрузкою* / М.Г. Василенко, А.Ю. Ямпольская // *Пробл. водопостачання, водовідведення та гідраліки*. - 2006. - Вип.6. — С. 90–94
29. Василенко М.Г. *Моделирование очистки воды в биосорбере с псевдооживленной загрузкой* / М.Г. Василенко // *Пробл. водопостачання, водовідведення та гідраліки*. — 2005. — № 5. — С. 85–91
30. Пушников М.Ю. *Очистка природных вод биосорбционным методом* / М.Ю. Пушников. — М.: «ФГУ НИИ ВОДГЕО». - 2000. — 111 с.

**Д.В. Чарный**

**Обоснование возможности очистки подземных вод со сверхнормативным содержанием  $Fe^{2+}$  и  $Mn^{2+}$  с помощью упрощенной аэрации по безреагентной схеме**

Представлен анализ традиционных технологий деманганации. Рассмотрено окисление растворенных форм —  $Fe^{2+}$  и  $Mn^{2+}$  с помощью упрощенной аэрации атмосферным  $O_2$ . Приведено термодинамическое обоснование возможности протекания этого процесса и присутствие энергетического барьера при окислении  $Mn^{2+}$ . Проанализированы природные факторы, способствующие преодолению энергетического барьера, которые в то же время широко распространены в типовых подземных водах. Раскрыта роль в этом процессе железа, разности фаз — жидкая/твердая, адсорбционной способности твердой фазы



относительно  $Mn^{2+}$  и влияние биогенного фактора. Проанализирован биогеохимический цикл марганца. Опираясь на естественный биогеохимический цикл марганца, построены промышленные установки, обеспечивающие цепь технологических процессов, способных по безреагентной схеме преодолевать энергетический барьер при деманганации вод со сверхнормативными концентрациями  $Fe^{2+}$  и  $Mn^{2+}$  путем их окисления атмосферным кислородом.

**D.V. Charny**

**Justification Substantiation of the treatment possibility of groundwater with an excess content of  $Fe^{2+}$  and  $Mn^{2+}$  by simplified aeration using a reagent-free scheme**

*The analysis of traditional demanganation technologies is presented. The oxidation of dissolved forms –  $Fe^{2+}$  and  $Mn^{2+}$  by simplified aeration with atmospheric  $O_2$  is considered. A thermodynamic justification for the possibility of this process and the presence of an energy barrier in the oxidation of  $Mn^{2+}$  is given. The natural factors that contribute to overcoming the energy barrier, which at the same time are widely distributed in typical underground waters, are analyzed. The role of iron in this process, the phase difference - liquid/solid, the adsorption capacity of the solid phase relative to  $Mn^{2+}$  and the influence of the biogenic factor are shown. The biogeochemical cycle of manganese is analyzed. Based on the natural biogeochemical cycle of manganese, the industrial facilities have been constructed that provide a chain of technological processes capable to overcome the energy barrier using a reagent-free scheme when water with the excess concentrations of  $Fe^{2+}$  and  $Mn^{2+}$  is demagnetized by oxidizing with atmospheric oxygen.*