

ВОДОПОСТАЧАННЯ ТА ВОДОВІДВЕДЕННЯ

УДК 628.168.3/628.161.2

<https://doi.org/10.31713/vt120206>

Трач Ю. П., к.т.н., доцент (Національний університет водного господарства та природокористування, м. Рівне)

СОРБЦІЯ ІОНІВ Mn^{2+} ПРИРОДНИМИ НЕМОДИФІКОВАНИМИ МАТЕРІАЛАМИ: ІЗОТЕРМИ СОРБЦІЇ, НЕЛІНІЙНИЙ МЕТОД

В роботі досліджено сорбційні можливості диспергованих туфів і базальтів Івано-Долинського родовища Рівненської області та цеоліту Сокирницького родовища Закарпатської області. За результатами експериментальних досліджень було побудовано ізотерми сорбції іонів Mn^{2+} , а для їх аналізу було використано нелінійні моделі: Ленгмюра, Фрейндліха та Редліха–Петерсона. Використовуючи надбудову *solver* в електронних таблицях *Microsoft Excel*, для визначення коефіцієнтів моделей та критерію Пірсона r , було застосовано процедуру мінімізації суми різниці квадратів між експериментальними та модельними даними. За аналізом розрахованого числового значення критерію Пірсона r сорбція іонів Mn^{2+} туфом відбувалась за моделлю Редліха–Петерсона ($r=0,9906$). Числове значення критерію g показало ($g=0,763$), що сорбція даного іону на поверхні сорбенту є багат шаровою, оскільки g значно менше 1. Сорбція іонів Mn^{2+} базальтом та цеолітом відбувалася за моделлю Ленгмюра і характеризувалася як моношарова, енергія активних центрів однакова. За однакових початкових умов експерименту (рН, температура) максимальна сорбційна ємність іонів Mn^{2+} туфу, базальту та цеоліту відповідно становила 8,5; 3,5 і 4,13 мг/г для природних матеріалів взятих у розрахунку 1 г/дм³.

Ключові слова: базальт; туф; цеоліт; сорбційна ємність; марганець; рН; підземні води.

Постановка проблеми

Забруднення підземних вод важкими металами через їх високу токсичність та рухливість викликає найбільше занепокоєння серед всіх можливих забруднень довкілля. Вони не розкладаються до нешкідливих, менш токсичних продуктів, можуть накопичуватися в живих організмах і концентруватися через харчовий ланцюг.

Марганець – один із найпоширеніших металів у підземних во-



дах та належить до числа токсичних важких металів. Гранично-допустима концентрація марганцю у питній воді становить $0,05 \text{ мг/дм}^3$, а його наявність у ній може спричинити важкі хвороби [1; 2].

Традиційний спосіб вилучення цього металу передбачає фільтрування води через зернистий матеріал, який вкритий каталітичною плівкою. Проблема очищення підземної води від марганцю головним чином полягає у тому, що у підземній воді він присутній не один (найчастіше із Fe^{2+}). Крім того, якісний та кількісний склад підземних вод за важкими металами є мінливим впродовж року. Тому використання лише одного фільтрування води через каталітичний фільтруючий матеріал не забезпечить вилучення двох або більше важких металів та отримання води необхідної якості.

Так, одні важкі метали можна вилучити із води шляхом осадження збільшуючи рН води до слаболужного значення ($\text{pH}=7,5-8$), а інші можна вилучити лише у сильнолужному середовищі ($\text{pH}>9$). В результаті цього може бути неповне вилучення металів або перевитрата хімічних реагентів [3]. Тому традиційні методи не завжди є ефективними, а іноді дуже дорогими і мають значні недоліки.

Сорбція – це ефективний та економічно вигідний метод, який може бути використаний для вилучення важких металів із підземних вод. Вартість використовуваних сорбентів є найважливішим обмеженням фактором з огляду на застосовність цього процесу [3; 4; 8; 12].

Останнім часом методи вилучення важких металів із води призвели до пошуку розробки альтернатив з дешевших та доступних матеріалів. Такими матеріалами є цеоліти, базальтові туфи, монтморилонітові та бентонітові глини [4; 5; 6–8].

Аналіз попередніх досліджень

Для оцінки сорбції важких металів природними матеріалами зазвичай використовують моделі Ленгмюра (Л), Фрейндліха (Ф) та Редліха–Петерсона (Р–П) [7; 9; 10]. Моделі Ленгмюра і Фрейндліха є двопараметричними, а Редліха–Петерсона – трипараметрична [10; 11].

Рівняння ізотерми Л виведено на основі молекулярно-кінетичної теорії та уявлень про мономолекулярний характер процесу сорбції. Всі активні центри сорбенту мають рівну енергією та ентальпію. Теорія встановлює залежність між питомою сорбцією q_e і рівноважної концентрацією C_e . Рівняння цієї моделі використовують для оцінки та визначення максимальної сорбційної ємності сорбенту q_e [9; 10; 12].

Дана модель у своєму рівнянні містить коефіцієнт K_L . У роботі [11] було досліджено сорбцію Pb (II) базальтом і визначене числове значення цього коефіцієнту становило 0,051 та 0,054 дм³/мг. Авторами було здійснено припущення про низьку енергетичну взаємодію між Pb (II) та поверхнею матеріалу. В роботі [14] було отримано інші числові значення цього коефіцієнту ($K_L = 0,17$ та 0,25 дм³/мг) і було сказано, що вони є високими, а отже, сорбція характеризується високою енергетичною взаємодією між сорбатом і сорбентом.

Рівняння Ф застосовують для опису сорбції на гетерогенній поверхні. Оскільки сорбційні центри сорбенту за цією моделлю мають різні величини енергії, то в першу чергу відбувається заповнення активних сорбційних ділянок з максимальною енергією [9; 11]. Коефіцієнт експоненції n пов'язаний зі ступенем гетерогенності сорбенту: чим більше його числове значення, тим поверхня сорбенту є більш неоднорідна. Коефіцієнт моделі K_F є сорбційною величиною, яка означає кількість сорбованої речовини в 1 мг/дм³.

Модель Р-П об'єднує моделі Л і Ф та передбачає наявність певного числа активних центрів з одним і тим же сорбційним потенціалом. Близькість константи g до одиниці у рівнянні Р-П вказує на те, що сорбція протікає за механізмом Л, тобто на поверхні сорбенту утворюється мономолекулярний сорбційний шар та всі сорбційні центри володіють рівною енергією.

Крім того, рівняння Р-П виправляє неточності двопараметричних моделей ізотерми Л та Ф в деяких системах сорбції. У аналізованій літературі [9–12] повідомляється, що рівняння Р-П найчастіше є більш точним ніж рівняння Л та Ф при описанні систем сорбції.

Незважаючи на те що описані моделі широко використовуються, вони не дають інформації про сорбційний механізм, а лише про максимальну сорбційну ємність.

Методика проведення експериментальних досліджень

Експериментальні дослідження вивчення можливості використання червоного туфу та базальту Івано-Долинського кар'єру Рівненської області. Детальні результати мінералогічного складу досліджуваних матеріалів приведено у роботі [5]. Хімічний та мінералогічний склад цеоліту Сокирницького кар'єру Закарпатської області достатньо широко є дослідженим і результати представлено у роботі [8].

Експериментальні дослідження вилучення іонів Mn^{2+} проводилися в статичних умовах при температурі 10° С та постійному струшуванні на шутель-машині (150 об./хв) протягом 24 годин.

Розчини різних концентрацій Mn^{2+} готували із хлориду марган-



цю. Для приготування розчинів було взято дистильовану воду, значення рН якої становило 5,85. Розмір зерен червоного туфу, базальту та цеоліту не перевищував 0,1 мм. Для досліджень сорбційних властивостей природні матеріали були взяті 1 г/дм³ розчину.

Після їх контакту із іонами Mn²⁺ у воді утворювалися колоїдні часточки неорганічного походження. Вони заважали точному визначенню залишкової концентрації Mn²⁺ та визначенню сорбційної ємності досліджуваних об'єктів. Для осадження таких колоїдних часточок необхідний об'єм розчину відбирали у спеціальні пробірки та поміщали до центрифуги. Вода перебувала у ній протягом 7 хвилин при 15000 об./хв.

Визначення концентрацій Mn²⁺ у воді, після їх контакту із досліджуваними природними матеріалами, здійснювали на атомному спектрофотометрі.

Одночасно із визначенням сорбційної ємності іонів Mn²⁺ було визначено диференціальним датчиком фірми HACH рН, Eh та іонну силу розчинів до контакту із природними матеріалами та після нього.

Розрахунок сорбційної ємності іонів Mn²⁺ природними матеріалами відбувався за наступною формулою

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{m}, \quad (1)$$

де q_e – сорбційна ємність, мг/г; C_o , C_e – концентрація сорбуючої речовини до та після сорбції, мг/дм³; V – об'єм водного розчину, дм³; m – маса сорбенту, г.

З урахуванням форми рівноважних кривих було промодельовано та отримано експериментальні результати сорбції Mn²⁺ взятими зразками природних матеріалів, використовуючи класичні рівняння Л, Ф та Р-П.

Модель Ленгмюра

Рівняння ізотерми Ленгмюра має наступний вигляд:

$$q_e = \frac{q_m K_a C_e}{1 + K_a C_e}, \quad (2)$$

де K_L і q_m – константи рівняння Ленгмюра.

Модель Фрейндліха

Рівняння ізотерми моделі Фрейндліха має наступний вигляд:

$$q_e = K_F C_e^{1/n}, \quad (3)$$

де K_F – константа рівноваги рівняння Фрейндліха; $1/n$ – параметр

моделі.

Модель Редліха–Петерсона

Рівняння ізотерми моделі Редліха–Петерсона має наступний вигляд:

$$q_e = \frac{AC_e}{1 + BC_e^g}, \quad (4)$$

де K_R – константа рівноваги, g і β – параметри рівняння Редліха–Петерсона.

Через властиве зміщення, яке може виникати внаслідок лінеаризації ізотерм, параметри ізотерм визначалися нелінійним методом. Для порівняння трьох ізотерм та для визначення числових значень їх коефіцієнтів була застосована процедура мінімізації суми різниці квадратів між експериментальними даними та ізотермами використовуючи надбудову *solver* в електронних таблицях Microsoft Excel.

На сьогоднішній день існує безліч числових показників для вимірювання ступеня і характеру взаємозв'язку двох змінних – коефіцієнтів зв'язку. В даній роботі використовувався найбільш відомий з них – коефіцієнт кореляції Пірсона [9]. Коефіцієнт кореляції Пірсона (безрозмірний індекс, який має числове значення в діапазоні від 0 до 1). Він відображає ступінь лінійної залежності між двома множинними даними.

Коефіцієнт кореляції Пірсона (r) розраховується за наступною формулою

$$r = \frac{\sum (q_e - q_{cep})(q_{calc} - q_{calc cep})}{\sqrt{\sum (q_e - q_{cep})^2 \sum (q_{calc} - q_{calc cep})^2}}, \quad (5)$$

де q_e – експериментально визначена величина сорбційної ємності іонів Mn^{2+} мг/г; q_{cep} – середнє значення експериментально визначеної величини сорбційної ємності іонів Mn^{2+} мг/г; q_{calc} – розрахункова сорбційна ємність іонів Mn^{2+} за досліджуваними моделями; $q_{calc cep}$ – середнє розрахункове значення сорбційної ємності іонів Mn^{2+} за досліджуваними моделями.

Обговорення отриманих результатів досліджень

Константи нелінеаризованих ізотерм за моделлю Л, Ф та Р–П було розраховано, а числові значення наведено в таблиці 3.



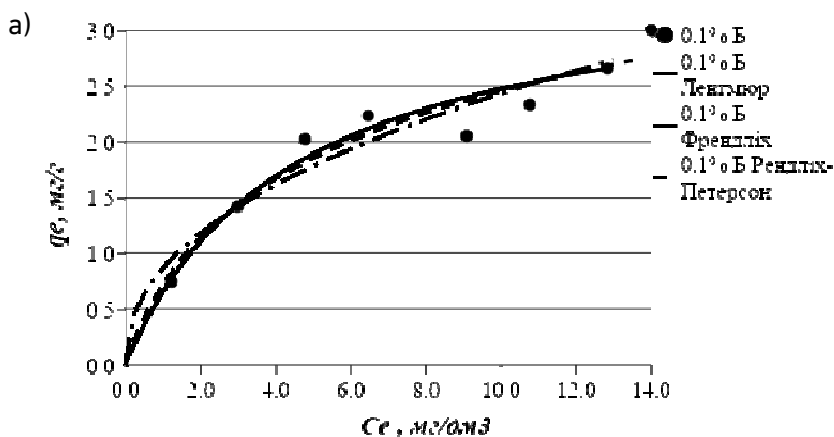
Таблиця 3

Числові значення параметрів ізотерм сорбції Mn^{2+} ,
розраховані нелінійним методом

Модель	Коефіцієнти та одиниці виміру	Червоний туф	Базальт	Цеоліт
Ленгмюр	$K_L, \text{дм}^3/\text{мг}$	0,460	0,224	0,360
	$q_{\text{max}}, \text{мг}/\text{мг}$	8,537	3,58	4,230
	r	0,9834	0,9163	0,9304
Фрейндліх	$K_F, (\text{мг}/\text{г}) \cdot (\text{л}/\text{мг})^{1/n}$	2,978	0,9582	1,676
	n	2,523	1,483	4,460
	r	0,9812	0,9393	0,7250
Редліх–Петерсон	$K_R, \text{дм}^3/\text{г}$	7,969	1,106	2,290
	g	0,763	0,920	0,999
	$\beta, \text{дм}^3/\text{мг}$	1,728	0,530	0,698
	r	0,9906	0,9505	0,6977

За розрахованими коефіцієнтами моделей для трьох досліджуваних природних матеріалів (туф, базальт та цеоліт) було побудовано відповідні ізотерми сорбції Mn^{2+} та здійснено порівняння із отриманими експериментальними даними. Такі результати графічно відображено на рисунку.

За аналізом розрахованого числового значення критерія Пірсона r сорбція іонів Mn^{2+} туфом відбувалася за моделлю Р-П ($r=0,9906$), при цьому $g=0,763$. Оскільки цей коефіцієнт g не наближається до одиниці, то слід вважати, що така сорбція іонів Mn^{2+} описується моделлю Ф та характеризується як багат шарова, що, очевидно, пов'язано із особливостями мінералів, які входять до складу туфу.



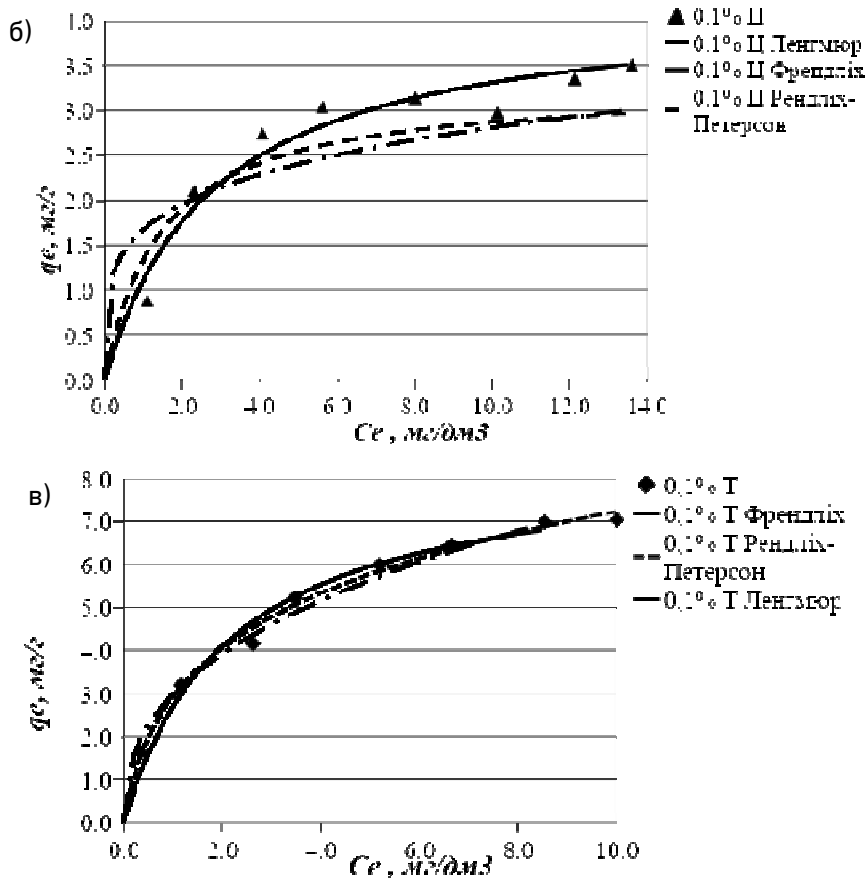


Рисунок. Ізотерми сорбції іонів Mn^{2+} : а) туфом; б) базальтом; в) цеолітом

Що стосується сорбції іонів Mn^{2+} базальтом, то найбільше числове значення критерію Пірсона $r=0,9505$ є для моделі Р-П і $g=0,920$. Як зазначалося в роботах [14], якщо значення $g>0,9$, то це говорить про те, що ізотерма наближаються до моделі Л. Отже, сорбція іонів Mn^{2+} базальтом є моношаровою і характеризується однаковою енергією сорбції на кожній активній ділянці сорбенту.

Найбільше числове значення критерію Пірсона ($r=0,9304$), при аналізі сорбції іонів Mn^{2+} цеолітом, є для моделі Л. Розрахований коефіцієнт K_L становить $0,36$ дм³/мг, а його числове значення говорить про високу енергетичну взаємодію між іонів Mn^{2+} та цеолітом.

Отже, за однакових початкових умов експерименту (рН, температура) максимальна сорбційна ємність туфу, базальту та цеоліту становила $8,5$; $3,5$ і $4,13$ мг/г для маси 1 г/дм³ природного матеріалу відповідно.



Висновки

В стаціонарних умовах було досліджено сорбцію іонів Mn^{2+} трьома природними немодифікованими матеріалами (туфом, базальтом та цеолітом). Експериментальні дані сорбції були оброблені із застосуванням нелінійних моделей Ленгмюра, Фрейндліха та Редліха – Петерсона.

За аналізом розрахованого числового значення критерія Пірсона r встановлено, що сорбція іонів Mn^{2+} туфом описується за моделлю Фрейндліха, а сорбція базальтом та цеолітом за моделлю Ленгмюра. За однакових початкових умов експерименту (рН, температура) максимальна сорбційна ємність туфу, базальту та цеоліту становила 8,5; 3,5 і 4,13 мг/г відповідно для маси 1 г/дм³ кожного природного матеріалу.

1. ДСанПіН 2.2.4-171-10. Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною.
2. Стан підземних вод України : щорічник. Київ : Державна служба геології та надр України, Державне науково-виробниче підприємство «Державний інформаційний геологічний фонд України», 2018. 121 с.
3. Masindi V. A novel technology for neutralizing acidity and attenuating toxic chemical species from acid mine drainage using cryptocrystalline magnesite tailings. *Journal of Water Process Engineering*. 2016. 10. P. 67–77.
4. Трач Ю. П., Косінов В. П., Мельничук Г. В., Міхель М., Речек Л. Використання сапонітових туфів в технологіях поліпшення якості підземних вод для питних потреб. *Вісник НУВГП. Сер. Технічні науки*. 2018. Вип. 2(82). С. 210–221.
5. Мельничук В. Г., Трач Ю. П., Косінов В. П., Міхель М., Речек Л. Дослідження мінерального складу і можливостей використання диспергованих базальтів та туфів Іванодолинського родовища рівненської області в галузі водоочищення. *Проблеми водопостачання, водовідведення та гідравліки*. 2018. Вип. 30. С. 36–47. URL: <https://doi.org/10.32347/2524-0021.2018.30> (дата звернення: 11.02.2020).
6. Мельничук В. Г., Мельничук Г. В., Поліщук А. М. Застосування цеоліт-сметитових туфів Волино-Поділля у екологічно-чистому виробництві. *Записки Українського мінералогічного товариства*. 2016. Том 13. С. 83–87.
7. Eric Kristia Putraa, Ramon Pranowo, Jaka Sunarso Nani Indraswatia, Suryadi Ismadjia. Performance of activated carbon and bentonite for adsorption of amoxicillin from wastewater. *Mechanisms, isotherms and kinetics water research*. 2009. 43. P. 2419–2430.
8. Рогов В. М., Регуш А. Я., Тихонова І. А. Особливості адсорбційних іонів важких металів із стічних вод природним кліноптилолітом. *Вісн. Нац. ун-ту «Львів. Політехніка»*. 2009. № 655. С. 242–249.
9. Bulent Armagan, Fatih Toprak. Optimum Isotherm Parameters for Reactive Azo Dye onto Pistachio Nut Shells: Comparison of Linear and Non-Linear Methods. *Polish Journal of Environmental Studies*. Vol. 22, No. 4 (2013). P. 1007–1011.
10. Investigation of Zn^{2+} and Cd^{2+} adsorption performance by

different weathering basalts / Qi S., Xue Q., Niu Z., Zhang Y., Liu F., Chen H. *Water Air Soil Pollut.* 2016. 227. P. 1–11. URL: <https://doi:10.1007/s11270-016-2800-8>. (accessed: 11.02.2020). **11.** Lead removal from aqueous solution by basaltic scoria: adsorption equilibrium and kinetics / Ponce-Lira B., Otazo-Sanchez E. M., Reguera E., Acevedo-Sandoval O. A., Prieto-Garcia F., Gonzalez-Ramirez C. A. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 2017. 14. P. 1181–1196. URL: <https://doi:10.1007/s13762-016-1234> (accessed: 11.02.2020). **12.** Krishna G. Bhattacharyya, Susmita Sen Gupta. Pb(II) uptake by kaolinite and montmorillonite in aqueous medium: Influence of acid activation of the clays. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* 2006. 277. P. 191–200. URL: <https://doi:10.1016/j.colsurfa.2005.11.060>. (accessed: 11.02.2020). **13.** A new linear form analysis of Redlich–Peterson isotherm equation for the adsorptions of dyes / Feng-Chin Wu, Bing-Lan Liu, Keng-Tung Wu, Ru-Ling Tseng. *Chemical Engineering Journal.* 2010. 162. 21–27. URL: <https://doi:10.1016/j.cej.2010.03.006>. (accessed: 11.02.2020). **14.** Ozer A. Removal of Pb(II) ions from aqueous solutions by sulphuric acid-treated wheat bran. *Journal of Hazardous Materials.* 2007. 141. P. 753–761.

REFERENCES:

1. DСанПиН 2.2.4-171-10. Higienichni vymohy do vody pitnoi, pryznachenoj dlia spozhyvannia liudynoiu. **2.** Stan pidzemnykh vod Ukrainy : shchorichnyk. Kyiv : Derzhavna sluzhba heolohii ta nadr Ukrainy, Derzhavne naukovo-vyrobnyche pidpriemstvo «Derzhavnyi informatsiyni heolohichniy fond Ukrainy», 2018. 121 s. **3.** Masindi V. A novel technology for neutralizing acidity and attenuating toxic chemical species from acid mine drainage using cryptocrystalline magnesite tailings. *Journal of Water Process Engineering.* 2016. 10. R. 67–77. **4.** Trach Yu. P., Kosinov V. P., Melnychuk H. V., Mikhel M., Reчек L. Vykorystannia saponitovykh tufiv v tekhnolohiiakh polipshennia yakosti pidzemnykh vod dlia pytnykh potreb. *Visnyk NUVHP. Ser. Tekhnichni nauky.* 2018. Vyp. 2(82). S. 210–221. **5.** Melnychuk V. H., Trach Yu. P., Kosinov V. P., Mikhel M., Reчек L. Doslidzhennia mineralnogo skladu i mozhlyvosti vykorystannia dysperhovanykh bazaltiv ta tufiv Ivanodolynskoho rodovyshcha rivnenskoj oblasti v haluzi vodochyshchennia. *Problemy vodopostachannia, vodovidvedennia ta hidravliki.* 2018. Vyp. 30. S. 36–47. URL: <https://doi.org/10.32347/2524-0021.2018.30> (data zvernennia: 11.02.2020). **6.** Melnychuk V. H., Melnychuk H. V., Polishchuk A. M. Zastosuvannia tseolit-smektyovykh tufiv Volyno-Podillia u ekolohichno-chystomu vyrobnytstvi. *Zapysky Ukrainського mineralohichnogo tovarystva.* 2016. Tom 13. S. 83–87. **7.** Eric Kristia Putraa, Ramon Pranowo, Jaka Sunarso Nani Indraswatia, Suryadi Ismadjia. Performance of activated carbon and bentonite for adsorption of amoxicillin from wastewater. *Mechanisms, isotherms and kinetics water research.* 2009. 43. R. 2419–2430. **8.** Rohov V. M., Rehush A. Ya., Tykhonova I. A. Osoblyvosti adsorbtsiinykh ioniv vazhkykh metaliv iz stichnykh vod



pryrodnyim klynoptylolitom. *Visn. Nats. un-tu «Lviv. Politehnika»*. 2009. № 655. S. 242–249. **9.** Bulent Armagan, Fatih Toprak. Optimum Isotherm Parameters for Reactive Azo Dye onto Pistachio Nut Shells: Comparison of Linear and Non-Linear Methods. *Polish Journal of Environmental Studies*. Vol. 22, No. 4 (2013). R. 1007–1011. **10.** Investigation of Zn²⁺ and Cd²⁺ adsorption performance by different weathering basalts / Qi S., Xue Q., Niu Z., Zhang Y., Liu F., Chen H. *Water Air Soil Pollut.* 2016. 227. P. 1–11. URL: <https://doi:10.1007/s11270-016-2800-8>. (accessed: 11.02.2020). **11.** Lead removal from aqueous solution by basaltic scoria: adsorption equilibrium and kinetics / Ponce-Lira B., Otazo-Sanchez E. M., Reguera E., Acevedo-Sandoval O. A., Prieto-Garcia F., Gonzalez-Ramirez C. A. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 2017. 14. R. 1181–1196. URL: <https://doi:10.1007/s13762-016-1234> (accessed: 11.02.2020). **12.** Krishna G. Bhattacharyya, Susmita Sen Gupta. Pb(II) uptake by kaolinite and montmorillonite in aqueous medium: Influence of acid activation of the clays. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2006. 277. R. 191–200. URL: <https://doi:10.1016/j.colsurfa.2005.11.060>. (accessed: 11.02.2020). **13.** A new linear form analysis of Redlich–Peterson isotherm equation for the adsorptions of dyes / Feng-Chin Wu, Bing-Lan Liu, Keng-Tung Wu, Ru-Ling Tseng. *Chemical Engineering Journal*. 2010. 162. 21–27. URL: <https://doi:10.1016/j.cej.2010.03.006>. (accessed: 11.02.2020). **14.** Ozer A. Removal of Pb(II) ions from aqueous solutions by sulphuric acid-treated wheat bran. *Journal of Hazardous Materials*. 2007. 141. P. 753–761.

Trach Yu. P., Candidate of Engineering (Ph.D.) (National University of Water and Environmental Engineering, Rivne)

SORPTION OF Mn²⁺ IONS BY NATURAL UNMODIFIED MATERIALS: SORPTION ISOTHERMS, NON-LINEAR METHOD

Concern about environmental protection has increased over the years from a global viewpoint. To date, the prevalence of adsorption separation in the environmental chemistry remains an aesthetic attention and consideration abroad the nations, owing to its low initial cost, simplicity of design, ease of operation, insensitivity to toxic substances and complete removal of pollutants even from dilute solutions.

The study aimed to determine the nature of the manganese sorption process on natural tuff, basalt and zeolite materials based on the analysis of isotherms models. Adsorption capacity for an initial Mn²⁺ ions concentration of 2 to 16 mg/dm³ was found at 10° C for contact time of 24 h. The initial pH of the solutions was 5.86. In all experiments at the end of agitation, supernatant was separated from adsor-

bent by centrifugation at 15000 rpm for 7 min and analyzed for its Mn^{2+} ions content. The determine Mn^{2+} ions in water was used atomic absorption spectrophotometer.

Non-linear method is a more appropriate technique to predict the optimum adsorption isotherm than the linear method. For this propose the suitability of the Langmuir, Freundlich and Redlich – Peterson adsorption models for equilibrium data were investigated. For the non-linear method, a trial and error procedure, which is applicable to computer operation, was used to determine the isotherm parameters by minimizing the respective coefficients of determination between experimental data and isotherms using the solver add-in with Microsoft Excel.

The study of equilibrium isotherm for tuff shows that the best model for analysis of experimental data is Redlich – Peterson model with correlation Pirson coefficient r higher than 0.9906. Redlich – Peterson isotherm is a special case of Langmuir isotherm when the Redlich – Peterson isotherm constant g not was unity and fit to Freundlich and maximum sorption capacity value 8,7 mg/g. The Langmuir model fits basalt and zeolite with correlation Pirson coefficients r (0.9988 and 0.9949) with high maximum sorption capacity values (3,2 and 4,1 mg/g).

Conclusively, the expanding of the non-linear isotherms represents a potentially viable and powerful tool, leading to the superior improvement in the area of adsorption science.

Keywords: basalt; tuff; zeolite; sorption capacity; manganese; pH; groundwater.

Трач Ю. П., к.т.н., доцент (Национальный университет водного хозяйства и природопользования, г. Ровно)

СОРБЦИЯ ИОНОВ Mn^{2+} ПРИРОДНЫМИ НЕМОДИФИЦИРОВАННЫМИ МАТЕРИАЛАМИ: ИЗОТЕРМЫ СОРБЦИИ, НЕЛИНЕЙНЫЙ МЕТОД

В работе исследованы сорбционные возможности диспергированных туфов и базальтов Ивано-Долинского месторождения Ровенской области и цеолита Сокирницкого месторождения Закарпатской области. По результатам экспериментальных исследований были построены изотермы сорбции ионов Mn^{2+} , а для их анализа были использованы нелианизированные модели: Ленгмюра, Фрейндли-



ха и Редлиха – Петерсона. Используя надстройку solver в электронных таблицах Microsoft Excel, для определения коэффициентов моделей и критерия Пирсона r была применена процедура минимизации суммы разности квадратов между экспериментальными и модельными данными. По анализу рассчитанного числового значения критерия Пирсона r сорбция ионов Mn^{2+} туфом происходила по модели Редлиха – Петерсона $r = 0,9906$. Числовое значение критерия g показало ($g = 0,763$), что сорбция данного иона на поверхности сорбента является многослойной, поскольку g значительно меньше 1. Сорбция ионов Mn^{2+} базальтом и цеолитом происходит по модели Ленгмюра и характеризуется как монослойный, энергия активных центров одинакова. При одинаковых начальных условиях (рН, температура воды) эксперимента максимальная сорбционная емкость ионов Mn^{2+} туфом, базальтом и цеолитом соответственно составила 8,5; 3,5 и 4,13 мг/г для природного материала взятого 1 г/дм³.

Ключевые слова: базальт, туф, цеолит, сорбционная емкость, марганец, рН, подземные воды.
