

ИОНООБМЕННАЯ ОЧИСТКА ВОДЫ В АППАРАТЕ С НЕПОДВИЖНЫМ ПЛОТНЫМ СЛОЕМ ПРИРОДНОГО СОРБЕНТА

Натареев С.В., Захаров Д.Е., Рябиков А.А.

Натареев Сергей Валентинович, Рябиков Алексей Александрович
Ивановский государственный химико-технологический университет,
г. Иваново, Россия. 153000, Ивановская область, г. Иваново, пр. Шереметевский, 7.
E-mail: natoret@mail.ru, pluck612@gmail.com
Захаров Дмитрий Евгеевич
Выксунский металлургический завод,
г. Выкса, Россия. 607060, Нижегородская обл., г. Выкса, ул. Бр. Баташева, 45.
E-mail: dimazah16@ya.ru

Предложена конструкция адсорбера с механически сжатым слоем ионита для очистки воды от ионов тяжелых металлов. В качестве ионообменного материала используется катионит, полученный из льняного волокна и хитозана. Для сжатия слоя катионита используются частицы инертного материала с плотностью, превышающей плотность очищаемой воды. Предложено математическое описание ионного обмена в аппарате. Математическое описание включает в себя следующие уравнения: уравнение диффузии в ионите, уравнение изотермы ионного обмена, уравнение для средней концентрации вещества в ионите, уравнения однопараметрической диффузионной модели, начальные и граничные условия. Проведены исследования равновесия и динамики ионообменной сорбции ионов меди (II) и цинка, на основании которых определены параметры процесса, использованные для расчета на ЭВМ. В результате расчета найдены время защитного действия слоя сорбента, его динамическая обменная емкость до проскока сорбируемых ионов в фильтрате и рабочая обменная емкость.

Ключевые слова: природный сорбент, льняное волокно, хитозан, математическая модель.

ION-EXCHANGE WATER PURIFICATION IN A DEVICE WITH A FIXED DENSE LAYER OF NATURAL SORBENT

Natareev S.V., Zakharov D.E., Ryabikov A.A.

Natareev Sergey Valentinovich, Ryabikov Alexey Alexandrovich
Ivanovo State University of Chemical Technology,
Ivanovo, Russia. 153000, Ivanovo region, Ivanovo, Sheremetevsky ave., 7.
E-mail: natoret@mail.ru, pluck612@gmail.com
Zakharov Dmitry Evgeevich
Vyksa Metallurgical Plant,
Vyksa, Russia. 607060, Nizhny Novgorod region, Vyksa, st. Br. Batasheva, 45.
E-mail: dimazah16@ya.ru

The design of an adsorber with a mechanically compressed cationite layer for water purification from heavy metal ions is proposed. Cationite is obtained from flax fiber and chitosan. Particles of inert material are used to compress the cationite layer. The density of the inert material particle is greater than the density of the treated water. The mathematical description of the process of solution purification from heavy metal ions by means of ion exchange in an apparatus with fixed dense layer of natural sorbent was developed. Mathematical description includes the following equations: the diffusion equation of ionite, isotherm equation ion exchange, the equation for average concentration of the substance in the ionite, equations of the one-parameter diffusion model, initial and boundary conditions. Studies of the equilibrium and dynamics of ion exchange sorption of copper (II) and zinc ions have been carried out. The process parameters for calculation using the mathematical model are de-

fined. The time of the protective action of the sorbent layer, its dynamic exchange capacity before the passage of sorbed ions in the filtrate and the working exchange capacity were found as a result of computer calculations.

Keywords: natural sorbent, flax fiber, chitosan, mathematical model.

Ионитовые фильтры являются наиболее распространенным оборудованием для очистки воды на промышленных предприятиях [1, 2]. Принцип работы данного аппарата основан на пропускании раствора, содержащего ионы целевого компонента, через плотный неподвижный слой ионита, где происходит очистка раствора. В качестве загрузки в ионообменные аппараты используются, как правило, синтетические органические иониты, которые имеют достаточно высокую стоимость. Экономически выгодно и экологически целесообразно использовать для получения сорбентов отходы сельскохозяйственного производства [3], деревообрабатывающей промышленности [4] и другие природные материалы [5-7], которые по своим физико-химическим свойствам существенно отличаются от синтетических ионитов. В качестве примера приведем плотности набухших в воде ионитов, получивших наибольшее

распространение при водоподготовке: сильноокислотный катионит КУ-2-8 (Na-форма) - 1250 кг/м³, слабоокислотный катионит КБ-4П-2 (Na-форма) – 1260 кг/м³, сильноосновной анионит АВ-17-8 (ОН-форма) - 1100 кг/м³ [8]. Поскольку плотность воды меньше плотности синтетических ионитов, то они опускаются в нижнюю часть ионообменного фильтра, образуют плотный неподвижный слой, через который сверху вниз пропускают очищаемую воду. Что касается целлюлозосодержащих сорбентов, то они обладают свойством плавучести и, в связи с этим, не могут применяться в качестве загрузки в традиционных ионитовых фильтрах.

В данной работе предлагается конструкция аппарата [9] для проведения ионообменной очистки воды от ионов тяжелых металлов на сорбенте из природных полисахаридов. Схема работы аппарата показана на рис. 1.

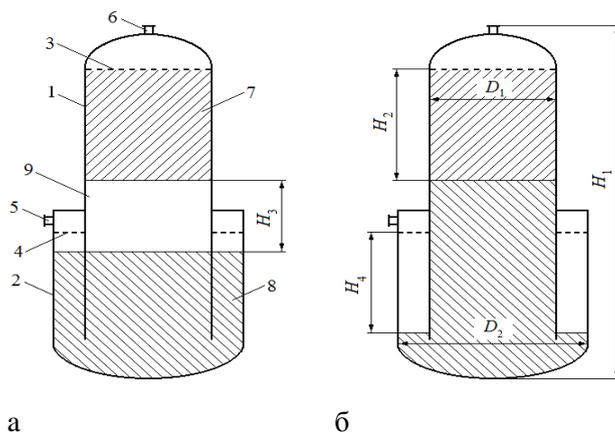


Рис. 1. Ионообменный аппарат:

а – в нерабочем состоянии, б – на стадии очистки воды;
1, 2 – обечайки; 3, 4 – дренажно-распределительные устройства; 5, 6 – штуцера;
7 – слой сорбента; 8 – слой инертного материала

Fig. 1. Ion exchanger:

a - in non-working condition, b - at the stage of water purification;
1, 2 - shells; 3, 4 - drainage distribution devices; 5, 6 - fittings;
7 - sorbent layer; 8 - layer of inert material

Перед началом работы в ионообменный аппарат помещают ионит и инертный материал. В качестве сорбента используется ионит из целлюлозосодержащего материала, плотность которого меньше, чем плотность очищаемой воды. Инертный материал представляет собой частицы сферической формы, плотность которых на 5 % больше, чем плотность воды. Ионит всплывает вверх аппарата, образуя неподвижный плотный слой 7, а

частицы инертного материала опускается под собственным весом вниз аппарата, образуя неподвижный слой 8. Между неподвижными слоями ионита 7 и частицами инертного материала 8 образуется свободное пространство 9 (рис. 1а).

Полный цикл работы ионообменного аппарата складывается из следующих стадий: 1) очистка воды, 2) регенерация ионита, 3) отмывка ионита, 4) взрыхление ионита.

На стадии очистки воды исходная вода подается через штуцера 5, проходит через нижнее дренажно-распределительное устройство 4 и слой частиц инертного материала 8. Движущаяся исходная вода выдавливает частицы инертного материала из пространства между обечайкой 1 и обечайкой 2 в обечайку 1, поднимает частицы инертного материала вверх аппарата и прижимает их к неподвижному слою ионита 7. Затем исходная вода проходит через неподвижный слой ионита 7, где очищается от ионов целевого компонента, верхнее дренажно-распределительное устройство 3 и выводится из аппарата через штуцер 6.

Принцип работы аппарата на стадиях регенерации и отмывки аналогичен принципу работы аппарата на стадии очистки воды.

Взрыхление ионита проводится очищенной водой, которая движется сверху вниз, поддерживая слой ионита под верхним дренажно-распределительным устройством 3 в псевдооживленном состоянии.

Для расчета процесса ионного обмена в аппарате разработана математическое описание, которое включает в себя следующую систему дифференциальных уравнений:

- уравнение материального баланса:

$$\varepsilon \frac{\partial C(x, \tau)}{\partial \tau} + (1 - \varepsilon) \frac{\partial \bar{C}_{cp}(x, \tau)}{\partial \tau} + v \frac{\partial C(x, \tau)}{\partial x} = 0, \quad (1)$$

$$0 < x < H_2;$$

- уравнения кинетики диффузии:

$$\frac{\partial \bar{C}(r, \tau)}{\partial \tau} = \bar{D} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \frac{\partial \bar{C}(r, \tau)}{\partial r} \right], \quad (2)$$

$$0 < r \leq r_0;$$

- начальные и граничные условия:

$$C(x, 0) = 0, \quad 0 \leq x \leq H_2; \quad (3)$$

$$C(0, \tau) = C_{вх}, \quad x = 0; \quad (4)$$

$$\bar{C}_{cp}(x, 0) = 0, \quad \tau = 0; \quad (5)$$

$$\bar{C}(r, 0) = 0, \quad 0 < r \leq r_0; \quad (6)$$

$$\frac{\partial \bar{C}(0, \tau)}{\partial r} = 0, \quad r = 0; \quad (7)$$

$$\bar{C}(r_0, \tau) = a_0 \frac{kC}{1 + kC}, \quad r = r_0; \quad (8)$$

- уравнение для определения средней концентрации сорбируемого вещества в частице:

$$\bar{C}_{cp}(\tau) = \frac{3}{r_0^3} \int_0^{r_0} r^2 \bar{C}(r, \tau) dr. \quad (9)$$

Здесь a_0 – обменная емкость ионита, кг-экв/м³;

C – концентрация раствора, кг-экв/м³; \bar{C} – концентрация вещества в ионите, кг-экв/м³; \bar{D} – коэффициент диффузии в ионите, м²/с; k – константа уравнения изотермы адсорбции Ленгмюра, м³/кг-экв; r – радиальная координата частицы, м; r_0 – радиус частицы, м; v – скорость потока раствора, м/с; x – текущая координата по высоте слоя ионита, м; τ – время, с; индексы: v_x – входящий; cp – средний.

С целью определения параметров, входящих в математическое описание (1) - (9) были проведены исследования равновесия и динамики ионного обмена. Для опытов выбраны растворы сульфатов меди (II) и цинка, а также гранулированный катионит в Na-форме на основе короткого льняного волокна и хитозана [10].

Исследование равновесия процесса ионного обмена проводили в статических условиях [11]. Для получения изотерм сорбции в серию конических колб помещали навески сорбента по 1 г, заливали их 100 мл водного раствора сульфата металла с начальной концентрацией от 0,01 до 0,12 кг-экв/м³ и выдерживали до достижения состояния равновесия при температуре 293 К.

Затем раствор отделяли от сорбента фильтрованием и определяли в нем равновесную концентрацию ионов металла фотоколориметрическим методом [12].

Равновесное значение ионообменной адсорбции рассчитывали по формуле:

$$\bar{C}_p = \frac{(C_0 - C_p)V}{m}, \quad (10)$$

где m – масса навески сорбента, кг; C_0 и C_p – исходная и равновесная концентрации раствора, кг-экв/м³; V – объем раствора, м³.

Результаты исследования равновесия ионного обмена показаны на рис. 2.

Экспериментальные изотермы ионообменной сорбции ионов меди (II) и цинка сорбентом были обработаны в рамках модели сорбции Ленгмюра (8).

Линеаризация равновесных экспериментальных данных в координатах $[1/\bar{C}_p; 1/b\bar{C}_p]$, выполненная методом наименьших квадратов, позволила определить величины a_0 и k .

Для обмена Cu²⁺ – Na⁺ значения $a_0 = 0,19$ кг-экв/м³ и $k = 70$ м³/кг-экв, а для обмена Zn²⁺ – Na⁺ значения $a_0 = 0,17$ кг-экв/м³ и $k = 55$ м³/кг-экв. Коэффициент корреляции составил 0,98.

Исследование динамики ионного обмена заключалось в снятии выходных кривых при пропуске исходного раствора через неподвижный слой катионита [11].

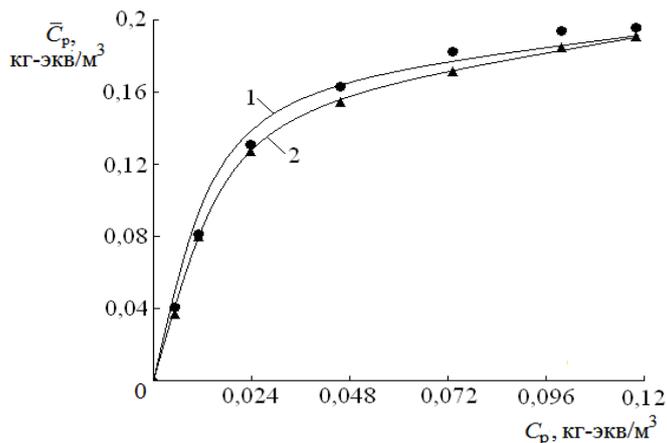


Рис. 2. Изотермы сорбции ионов Cu^{2+} (1) и Zn^{2+} (2) природным катионитом
 Fig. 2. Sorption isotherms of Cu^{2+} (1) and Zn^{2+} (2) ions by natural cation exchanger

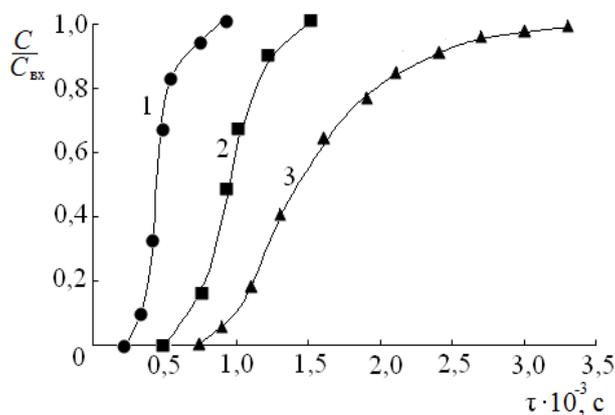


Рис. 3. Выходные кривые ионообменной адсорбции ионов Cu^{2+} на природном катионите:
 $C_{\text{вх}}$, кг-экв/м³: 1 – 0,1; 2 – 0,05; 3 – 0,01

Fig. 3. Output curves of ion-exchange adsorption of Cu^{2+} ions on natural cation exchanger:
 TW , kg-eq/m³: 1 – 0.1; 2 - 0.05; 3 - 0.01

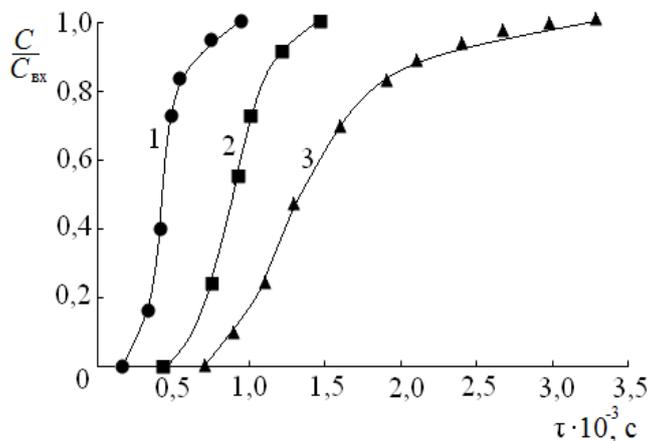


Рис. 4. Выходные кривые ионообменной адсорбции ионов Zn^{2+} на природном катионите:
 $C_{\text{вх}}$, кг-экв/м³: 1 – 0,1; 2 – 0,05; 3 – 0,01

Fig. 4. Output curves of ion-exchange adsorption of Zn^{2+} ions on natural cation exchanger:
 TW , kg-eq/m³: 1 – 0.1; 2 - 0.05; 3 - 0.01

Для проведения опытов использовали стеклянную колонку 1 с внутренним диаметром 16 мм и высотой 250 мм, в нижней части которой находился фильтр 2, не пропускающий зерна ионита и обладающий малым сопротивлением фильтрации. В колонку помещали исследуемый сорбент, который заливали дистиллированной водой. Затем из емкости с помощью перистальтического насоса в верхнюю часть колонки подавали исходный раствор. Фильтрат отбирали из нижней части колонки, который собирали порциями по 10 мл и определяли в нем содержание сорбируемых ионов. Раствор продолжали пропускать через колонку до выравнивания концентраций целевого компонента в поступающем в колонку растворе и вытекающем из неё растворе. Для опытов использовали растворы с концентрацией 0,1, 0,05 и 0,01 кг-экв/м³. Во всех опытах объемный расход раствора составлял 144 мл/ч. Результаты экспериментальных исследований процесса ионообменной сорбции ионов Cu²⁺ и Zn²⁺ на природном катионите в динамическом режиме приведены на рис. 3 и 4. Вид выходных кривых, представленных на рис. 4 и 5, позволяет оценить кинетическую стадию, контролирующую ионообменный процесс. Резкое возрастание функции C(τ)/C_{вх} на начальном участке выходной кривой и их размытый вид в конце при увеличении степени отработки сор-

бента свидетельствует о том, что скорость процесса лимитируется внутренней диффузией.

На основании полученных выходных кривых ионного обмена определяли время защитного действия слоя сорбента t_{пр}, его динамическую обменную емкость до проскока сорбируемых ионов в фильтрате (E_{пр}) и рабочую обменную емкость (E₀) по следующим формулам:

$$E_{пр} = \frac{C_{вх} V_{пр}}{\bar{V}}, \tag{11}$$

$$E_0 = \frac{C_{вх} V_0 - \sum V_{п} C_{п}}{\bar{V}}, \tag{12}$$

где C_{вх} – концентрация исходного раствора, кг-экв/м³; C_п – концентрация раствора в порциях фильтрата после появления ионов исходного раствора (проскока), кг-экв/м³; V_п – объем порций фильтрата после появления ионов исходного раствора (проскока), м³. Расчет коэффициента внутренней диффузии рассчитывали по уравнению [11]:

$$\bar{D} = 0,33 \frac{r_0^2 E \left[1 - \sqrt[3]{1-E} (1,25\sqrt[3]{1-E} - 0,185) \right]}{\tau_{пр} \sqrt[3]{1-E} (1,25\sqrt[3]{1-E} - 0,185)}, \text{ см}^2/\text{мин} \tag{13}$$

где E = E_{пр}/E₀; r₀ – средний радиус набухшего зерна ионита, см; t_{пр} – время проскока сорбируемого иона, мин.

Таблица 1

Ионообменная сорбция ионов Cu²⁺ и Zn²⁺ на природном катионите в аппарате
Table1. Ion-exchange sorption of Cu²⁺ and Zn²⁺ ions on a natural cation exchanger in an apparatus

Показатель	C _{вх} , кг-экв/м ³		
	0,1	0,05	0,01
Ионный обмен Cu ²⁺ – Na+			
E _{пр} , кг-экв/м ³	0,042	0,029	0,023
E ₀ , кг-экв/м ³	0,092	0,073	0,051
τ, с	250	440	1250
$\bar{D} \cdot 1010$, м ² /с	2,1	1,7	1,2
Ионный обмен Zn ²⁺ – Na+			
E _{пр} , кг-экв/м ³	0,039	0,028	0,022
E ₀ , кг-экв/м ³	0,081	0,07	0,05
t _{пр} , с	220	400	1230
$\bar{D} \cdot 1010$, м ² /с	1,8	1,4	0,9

Найденные параметры процессов ионного обмена были использованы для расчета ионообменных процессов, протекающих в разработанном аппарате, имеющем следующие характеристики: высота аппарата $H_1 = 1,55$ м; высота неподвижного слоя катионита $H_2 = 0,5$ м; высота свободного пространства внутри аппарата $H_3 = 0,3$ м; высота свободного пространства между 1 и 2 обечайками $H_4 = 0,45$ м; диаметр первой обечайки $D_1 = 0,5$ м; диаметр второй обечайки $D_2 = 0,67$ м; объемный расход раствора $Q = 0,001$ м³/с; концентрация растворов $CuSO_4$ и $ZnSO_4$ на входе в аппарат $S_{вх} = 0,1, 0,05$ и $0,01$ кг-экв/м³. Результаты решения системы уравнений (1) - (9) на ЭВМ с применением однородных консервативных разностных схем приведены в таблице. Из анализа данных, приведенных в таблице, можно сделать вывод о том, что динамические параметры ионообменной сорбции зависят от концентрации раствора. С увеличением концентрации раствора уменьшается время защитного действия слоя и возрастают значения полной и рабочей динамической емкости сорбента.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Натареев С.В., Захаров Д.Е., Лапшин Н.А.** Ионообменная очистка воды от ионов тяжелых металлов в аппаратах периодического и непрерывного действия. *Современные наукоемкие технологии. Региональное приложение*. 2019. № 2 (58). С. 150-159.
2. **Натареев С.В., Захаров Д.Е., Шилов Н.М.** Очистки воды от ионов тяжелых металлов в проточном емкостном аппарате. *Современные наукоемкие технологии. Региональное приложение*. 2021. № 3 (67). С. 70-76. DOI:10.6060/snt.20216703.00010
3. **Acharya J., Kumar U., Mahammed P.R.** Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified agricultural waste material as potential adsorbent: a review. *International Journal of Current Engineering and Technology*. 2018. V. 8. N 3. P. 526-530.
4. **Sahmoune M.N., Yeddou A.R.** Potential of sawdust materials for the removal of dyes and heavy metals: examination of isotherms and kinetics. *Desalination and Water Treatment*. 2016. V. 57. N 50. P. 1-16.
5. **Гордина Н.Е., Прокофьев В.Ю., Борисова Т.Н., Елизарова А.М.** Синтез гранулированных низкомолекулярных цеолитов из метакеолина с использованием механохимической активации и ультразвуковой обработки. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2019. Т. 62. Вып. 7. С. 99-106.
6. **Натареев С.В., Захаров Д.Е., Снигирев М.Ю.** Исследование структуры катионита на основе древесных опилок и хитозана. *Современные наукоемкие технологии. Региональное приложение*. 2022. № 3 (71). С. 67-71. DOI:10.6060/snt.20227103.0008
7. **Натареев С.В., Захаров Д.Е., Рябиков А.А.** Процессы ионообменной сорбции и десорбции ионов Cu^{2+} и Zn^{2+} на композиционном катионите. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва)*. 2023. Т. LXVII. № 2. С. 45-51. DOI: 10.6060/RJ.2023672.5

Результаты расчета показывают на целесообразность применения природного катионита из льняного волокна и хитозана для очистки растворов от ионов тяжелых металлов. Разработанное математическое описание процесса ионного обмена в аппарате с плотным слоем катионита рекомендуется для практического применения.

Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The study was carried out using the resources of the Center for the Collective Use of Scientific Equipment of the ISUCT (with the support of the Ministry of Education and Science of Russia, agreement No. 075- 15-2021-671).

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

REFERENECES

1. **Natareev S.V., Zaharov D.E., Lapshin N.A.** Ion exchange water treatment from heavy metal ions in the devices of periodical and continuous action. *Modern high technologies. Regional application*. Ivanovo. 2019. N 2 (58). P. 150-159.
2. **Natareev S.V., Zakharov D.E., Shilov N.M.** Purification of water from heavy metal ions in a flow-through capacitive apparatus. *Modern high technologies. Regional application*. Ivanovo. 2021. N 3 (67). P. 70-76. DOI:10.6060/snt.20216703.00010
3. **Acharya J., Kumar U., Mahammed P.R.** Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified agricultural waste material as potential adsorbent: a review. *International Journal of Current Engineering and Technology*. 2018. V. 8. N 3. P. 526-530.
4. **Sahmoune M.N., Yeddou A.R.** Potential of sawdust materials for the removal of dyes and heavy metals: examination of isotherms and kinetics. *Desalination and Water Treatment*. 2016. V. 57. N 50. P. 1-16.
5. **Gordina N.E., Prokof'ev V.Yu., Borisova T.N., Elizarova A.M.** Synthesis of granular low-modulus zeolites from metakaolin using mechanochemical activation and ultrasonic treatment. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2019. V. 62. N 7. P. 99-106.
6. **Natareev S.V., Zakharov D.E., Snigirev M.Yu.** Study of the structure of the cation exchange resin based on sawdust and chitosan. *Modern high technologies. Regional application*. Ivanovo. 2022. N 3 (71). P. 67-71. DOI:10.6060/snt.20227103.0008
7. **Natareev S.V., Zakharov D.E., Ryabikov A.A.** Processes of ion exchange sorption and desorption of Cu^{2+} and Zn^{2+} ions on a composite sorbent. *Ros. Khim. Zh.* 2023. V. 67. N 2. P. 45-51. DOI: 10.6060/RJ.2023672.5
8. *Water treatment: Handbook / Ed. S.E. Belikov. Moscow: Aqua-Therm, 2007. 240 p.*

8. Водоподготовка: Справочник / Под ред. С.Е. Беликова. М.: Аква-Терм, 2007. 240 с.
9. Пат. 2789979 Российская Федерация. Ионообменный аппарат / С.В. Натареев, Н.А. Лапшин, А.А. Рябиков, А.Ю. Семенов, А.А. Краснов; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО Иван. гос. хим.–тех. ун–т, ФГБОУ ВО Иван. пожар. - спасат. академия ГПС МЧС России – № 2022105442; заявл. 28.02.2022; опубл. 14.02.2023. Бюл. № 5.
10. Пат. № 2657506 Российская Федерация. Способ извлечения ионов тяжелых металлов из водных растворов / С.В. Натареев, В.А. Козлов, Т.Е. Никифорова, А.А. Быков, Д.Е. Захаров; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО Иван. гос. хим.–тех. ун–т. – № 2017133411; заявл. 25.09.17; опубл. 25.09.18. Бюл. № 17
11. **Полянский Н.Г., Горбунов Г.В., Полянская Н.Л.** Методы исследования ионитов. М.: Химия. 1976. 208 с.
12. **Алексеев В.Н.** Количественный анализ. М.: Альянс. 2007. 504 с.
9. Patent 2789979 Russian Federation. Ion exchange apparatus / S.V. Natareev, N.A. Lapshin, A.A. Ryabikov, A.Y. Semenov, A.A. Krasnov; proprietor(s): Ivanovo state university of chemistry and technology, Ivanovo fire and rescue academy of the State Fire Service of the Ministry of Emergency Situations of Russia – № 2022105442; effective date for property rights: 28.02.2022; date of publication: 14.02.2023. Bull. N 5.
10. Patent 2789979 Russian Federation. Method of extracting heavy metal ions from aqueous solutions / S.V. Natareev, V.A. Kozlov, T.E. Nikiforova, A.A. Bykov, D.E. Zakharov; proprietor(s): Ivanovo state university of chemistry and technology – № 2017133411; effective date for property rights: 25.09.2017; date of publication: 14.06.2018. Bull. N 17.
11. **Polyansky N.G., Gorbunov G.V., Polyanskaya N.L.** Methods of ionite research. M.: Chemistry, 1976. 208 p.
12. **Alekseev V.N.** Quantitative analysis. M.: AlyanS. 2007. 504 p.

Поступила в редакцию 04.06.2023
Принята к опубликованию 07.07.2023

Received 04.06.2023
Accepted 07.07.2023