



УДК 66.067.8.081.3

## Исследование сорбционных свойств модифицированного базальтового волокна

Буравлев В.О., Кондратюк Е.В., Комарова Л.Ф.

ФГБОУ ВПО «Алтайский государственный технический университет им. И.И.Ползунова», Барнаул

Поступила в редакцию 10.08.2012 г.

### Аннотация

Исследованы сорбционные свойства нового материала на основе базальтовых волокон с каталитически покрытием из оксидов марганца. Получены изотермы сорбции ионов  $Mn^{2+}$   $Fe^{2+}$  на материале «Марганосорб» и проведена их обработка с помощью известных уравнений. Осуществлено сравнение сорбционной активности по йоду для материалов гранулированного активированного угля, природного цеолита, Birm и «Марганосорб».

**Ключевые слова:** изотермы сорбции, марганец, железо, базальтовые волокна, оксидный катализатор

Sorbents feathers of new material on the basis of basalt fiber with the active coating put from manganese oxides. Processing of isotherms of a sorption of ions of  $Mn^{2+}$  by  $Fe^{2+}$  on the material "Marganosorb" by means of the known equations is executed. Comparison of sorption activity on iodine for materials of the GAC, natural zeolite, Birm and "Marganosorb" is carried out.

**Keywords:** sorption isotherms, manganese, iron, basalt fibers, oxides catalyst

### Введение

Разработка новых сорбционных материалов для очистки подземных вод от таких загрязнений как железо и марганец в настоящее время является весьма актуальной задачей. Зачастую применение зернистых материалов хотя и дает эффект, но требует использования громоздких аппаратов, так как интенсивность массообменных процессов невелика. В большинстве случаев такие загрузки представляют собой носитель, покрытый каталитическим слоем из оксидов марганца или железа [1-3]. Основным их недостатком является невысокая удельная поверхность, что можно исправить за счет использования композитных материалов с высокоразвитой структурой из базальтового волокна (диаметр волокон 0,5-1,0 мкм) с нанесенным катализатором, который получил рабочее название «Марганосорб» [4].

Основным компонентом сорбентов для дефферизации и деманганаии служат оксиды марганца (III, IV) которые, как предполагается, лежат в основе перехода растворимых солей марганца (II) в нерастворимую форму  $Mn_3O_4$  или  $MnO_2$  при фильтровании артезианской воды.

В природе существует много различных форм, в которых может находиться оксид марганца (II). Многие из них дефицитны по кислороду  $MnO_x$ . ( $1,7 < x < 2$ ), часто содержат воду, ионы  $OH^-$ , катионы металлов, часть ионов  $Mn^{4+}$  в них может быть

замещена на  $Mn^{2+}$  [5]. Синтез волокнистого материала был направлен на получение  $\beta$ - $MnO_2$ , как самой плотно упакованной формы и проявляющей наибольшую химическую активность.

Известно, что принципы деманганизации воды строятся на изменение соединений марганца в зависимости от значений окислительно-восстановительного потенциала и рН воды [6]. При значениях  $pH > 9,5$  ионы  $Mn^{2+}$  удаляются наиболее эффективно, в присутствии катализатора уже при  $pH > 8,5$ . В большинстве же случаев артезианские воды имеют рН в диапазоне от 6,5 до 7,8, что осложняет работу каталитических сорбентов, поэтому при исследовании сорбционных свойств таких материалов необходимо изучить возможность их применения в данном диапазоне рН. Окисление ионов железа возможно уже при  $pH > 6,5$  и требует наличия в воде растворенного кислорода.

Процессы сорбции ионов марганца и железа на каталитически активных сорбентах имеют свои особенности. В первую очередь, они сопровождаются образованием нерастворимой фазы в порах материала, во-вторых, данные реакции можно отнести к окислительно-восстановительным, поэтому в данном случае приходится рассматривать возможности хемосорбции, в третьих, необходимо учитывать кинетику происходящих химических реакций при рассмотрении процессов сорбции.

## Эксперимент

Основные данные о сорбционных свойствах материала можно получить из изотерм сорбции, которые описывают зависимость сорбционной емкости от равновесной концентрации сорбируемого компонента при постоянной температуре.

Для определения статической сорбционной емкости готовились растворы  $MnSO_4 \cdot 7H_2O$  и  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  с начальными концентрациями в диапазоне 1-300 мг/л. Во всех случаях значение рН раствора корректировалось до уровня 6,8-7,0 единиц для марганца, так как при меньших значениях процесса окисления  $Mn^{2+}$  практически не происходит, и  $pH = 6,3-6,5$  (для железа). Измерение равновесной концентрации в растворе осуществляли через 12 ч.

Дополнительно оценивали сорбционную активность сорбентов в отношении йода согласно методу [7] для 4-х материалов: «Марганосорб», природный цеолит,  $Вirm$ , GAC (гранулированный активированный уголь).

## Обсуждение результатов

Для изучения сорбционных свойств полученного материала по отношению к ионам  $Mn^{2+}$  был проведен эксперимент по их извлечению в статических условиях. Полученные экспериментальные и расчетные данные представлены на рис. 1.

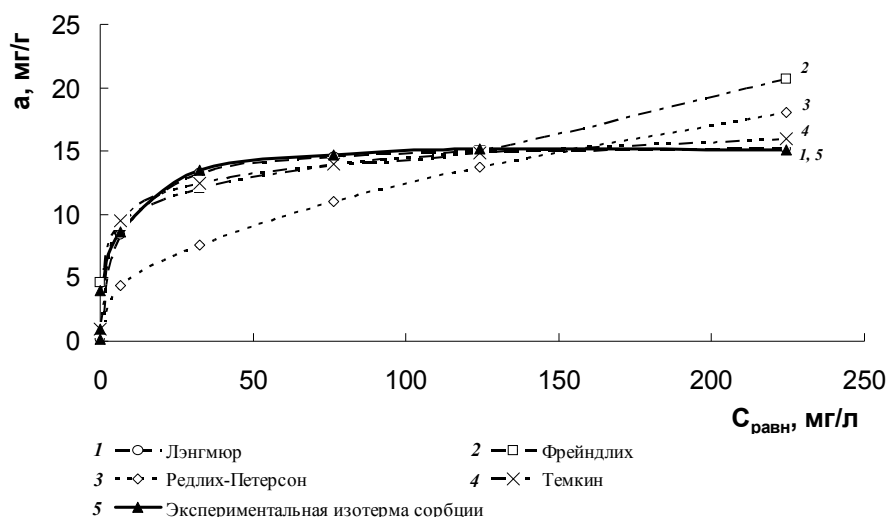


Рис.1. Экспериментальная и расчетные изотермы сорбции ионов  $Mn^{2+}$  на «Марганосорбе»

Определение уравнения, максимально точно описывающее полученную изотерму сорбции (рис.1, кривая 5) заключается в сравнении различных вариантов и подходов. Для этого были выбраны четыре распространенных уравнения и рассчитана достоверность результатов для каждого из них (табл. 1).

Таблица 1. Описание изотермы сорбции с помощью различных уравнений

| Уравнение         | Уравнение   | Линеаризованная форма  | Величина достоверности аппроксимации $R^2$ |           |
|-------------------|---|--|--|-----------|
|                   |   |  | $Mn^{2+}$                                  | $Fe^{2+}$ |
| Ленгмюра          | $a_T = a_e \frac{K \cdot C_p}{1 + K \cdot C_p}$       | $\frac{C_p}{a_T} = \frac{1}{K \cdot a_e} + \frac{C_p}{a_e}$                | 0.995                                      | 0.999     |
| Фрейндлиха        | $a_T = K_F \cdot C_p^{\frac{1}{n}}$                   | $\ln a_T = \ln K_F + \frac{\ln C_p}{n}$                                    | 0.653                                      | 0.912     |
| Редлиха-Петерсона | $a_T = \frac{K_j \cdot C_p}{1 + a_L \cdot C_p^\beta}$ | $\frac{C_p}{a_T} = \frac{1}{K_j} + \frac{\alpha_L}{K_j} \cdot C_p^{0,497}$ | 0.910                                      | 0.996     |
| Темкина           | $a_T = A \cdot \ln C_p + B$                           | $a_T = A \cdot \ln C_p + B$  | 0.937                                      | 0.989     |

Примечание:  $a_T$  и  $a_e$  - сорбционная емкость материала соответственно в момент времени  $T$  и полная статическая емкость (мг/г);  $C_p$  - равновесная концентрация в растворе (мг/л);  $K$ ,  $K_F$ ,  $K_j$  - коэффициенты сорбции соответственно в уравнениях Ленгмюра, Фрейндлиха (л/г), Редлиха-Петерсона ( $г^{-1}$ ),  $\alpha_L$  - коэффициент в уравнении Редлиха-Петерсона ( $мг^{-1}$ ),  $\beta$  - коэффициент в уравнении Редлиха-Петерсона, принимаемый  $0,497 \approx 0,5$ ;  $A$  и  $B$  - постоянные уравнения Темкина.

Установлено, что наибольшая сходимость экспериментальных данных с расчетными получена с помощью линеаризованного уравнения Ленгмюра. Согласно классификации изотерм сорбции, кривая 5 (рис.1) имеет крутизну, характерную для материалов с микро-ультрамикропористой структурой и ее можно отнести к типу L-

2 [8]. С другой стороны, характер сорбции иона  $Mn^{2+}$  является весьма сложным и не имеет однозначного объяснения, вследствие наложения эффектов гидролиза и окисления в процессе деманганизации воды материалом, поэтому в данном случае присутствует возможность хемосорбционных процессов (окислительно-восстановительная диссоциативная адсорбция), поэтому тип изотермы сорбции по классификации Гильса и Смита можно отнести также и к типу Н-2 [8].

На рис.2 представлены изотермы сорбции ионов  $Fe^{2+}$  на «Марганосорбе», полученные экспериментальным и расчетным путем. Кривая 5 по виду отличается от аналогичной для марганца (рис.1), так как имеет менее выпуклый участок между 0 и 50 мг/л. По всей вероятности, при сорбции  $Mn^{2+}$  на оксидном каталитическом покрытии эффекты хемосорбции и сродства элементов оказывают влияние на характер сорбции, соответственно их воздействие снижается при постепенном заполнении доступной поверхности.

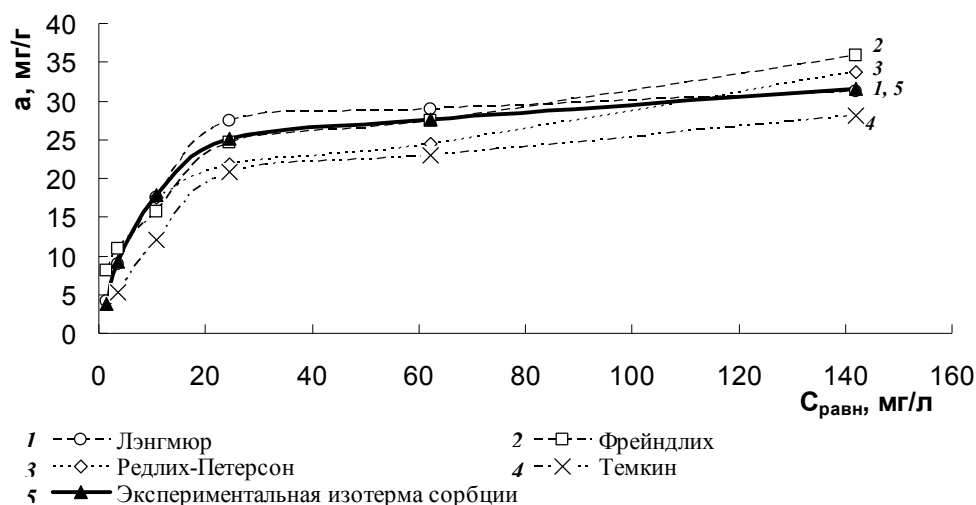


Рис. 2. Экспериментальная и расчетные изотермы сорбции ионов  $Fe^{2+}$  на «Марганосорбе»

На рис.3 приведена гистограмма эффективности извлечения ионов  $Fe^{2+}$  и  $Mn^{2+}$  из раствора. Установлено, что наиболее полно сорбционная емкость в статических условиях используется при начальных концентрациях от 0 до 50 мг/л, при которых и осуществляется работа материала в водоочистке.

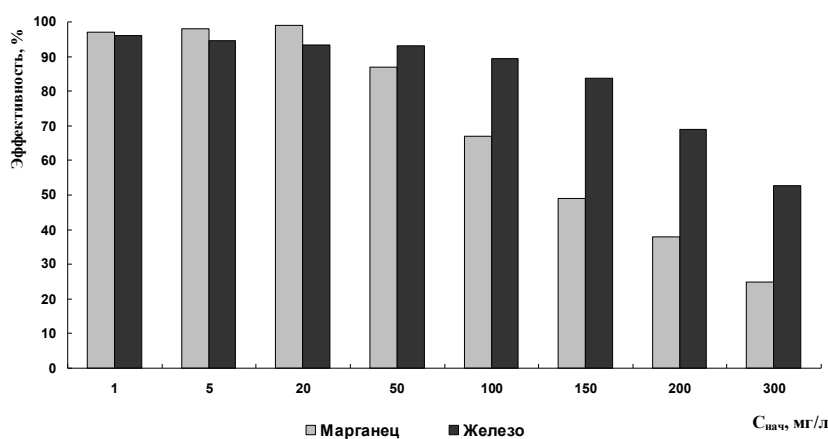


Рис.3. Диаграмма эффективности сорбции на «Марганосорбе», в зависимости от начальной концентрации марганца (I) и железа (II) в растворе.

Показано (рис.3), что извлечение марганца в диапазоне концентраций от 50 до 300 мг/л осуществляется хуже, чем железа. Это можно объяснить тем, что ионы  $Fe^{2+}$  обладают большей склонностью к гидратации и могут образовывать коллоидные частицы с высокоразвитой поверхностью, повышая тем самым сорбционную способность самого материала, к тому же окисление соединений железа осуществляется при более низких рН по сравнению с марганцем.

Для установления наличия пор размером до 1,0-1,5 нм на полученном сорбенте проводили измерение его сорбционной активности по йоду. Известно, что размер молекулы  $I_2$  составляет 1 нм, и его сорбция эффективно осуществляется на микропористых сорбентах [9]. Измеренная сорбционная активность для йода для различных сорбентов представлена в табл. 2. Выявлено, что наилучшие показатели имеет GAC, так как данный вид материалов более эффективно сорбирует вещества в молекулярной форме, чем в ионной. Разница в активности между двумя оставшимися зернистыми материалами от волокнистого обусловлена, скорее всего, различием удельной площади поверхности. Полученный сорбент может иметь микро- и ультрамикропоры, поэтому сорбция на нем происходит с большей эффективностью, чем на аналогах.

Таблица 2. Активность по йоду для различных сорбентов

| Сорбционный материал                       | Активность по йоду, % |
|--|-----------------------|
| GAC (гранулированный активированный уголь) | 56.69                 |
| Virm                                       | 1.26                  |
| Природный цеолит                           | 0.68                  |
| «Марганосорб»                              | 8.72                  |

## Заключение

1.Изотермы сорбции ионов марганца и железа на модифицированных базальтовых волокнах описываются уравнением Лэнгмюра.

2.Сорбционная емкость «Марганосорб» по железу выше, чем по марганцу и составляет 30 и 15 мг/г соответственно.

3.Эффективность извлечения ионов  $Fe^{2+}$  в статических условиях при начальных концентрациях от 50 до 300 мг выше, чем марганца, вероятно, за счет большей гидратации ионов и образования коллоидов.

4.Сорбционная активность по йоду для полученного материала выше, чем у зернистых аналогов, за счет высокоразвитой поверхности.

## Список литературы

1.Тарасевич Ю.И. Получение и свойства клиноптилолита, модифицированного диоксидом марганца / Ю.И. Тарасевич, В.Е. Поляков, З.Г Иванова.и др // Химия и технология воды. 2007. Вып. 30, № 2. - с. 159 - 170.

2.Губайдулина Т.А., Почуев Н.А. Фильтрующий материал для очистки воды от марганца и железа, способ его получения и способ очистки воды от марганца и железа: Пат. 2275335 РФ //№ 2004119351/15, заявл. 24.06.2004; опубл. 27.04.2006, Бюл. № 38

3. Калюкова Е.Н., Письменко В.Т., Иванская Н.Н. Адсорбция катионов марганца и железа природными сорбентами // Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т. 10. Вып. 2. - с. 194-200.

4. Буравлев В.О., Сенькив Я.Б., Кондратюк Е.В., Комарова Л.Ф. Применение новых фильтрующих материалов на основе модифицированных базальтовых волокон в водоочистке / Материалы 4-й Всероссийской конференции студентов, аспирантов и молодых ученых с Международным участием (г. Бийск). 2011. - с. 467.

5. Неорганическая химия: в 3 т. [под общ. ред. Ю.Д. Третьякова]. М.: Издательский центр «Академия». 2007. Т.3. 352 с.

6. Золотова Е.Ф., Асс Г.Ю. Очистка воды от железа, марганца, фтора и сероводорода. М.: Стройиздат. 1975. 176 с.

7. ГОСТ 6217-74 Уголь активный древесный дробленый. Технические условия.

8. Adsorption from Solution at the Solid/Liquid Interface / Edit by G.D. Parfitt and C.H. Rochester. Academic press, 1983. 475 p.

9. Смирнов А.Д. Сорбционная очистка воды. Л., Химия, 1982, 168 с.

---

**Буравлев Вадим Олегович** – аспирант кафедры «Химическая техника и инженерная экология» Алтайский государственный технический университет Им. И.И.Ползунова, Барнаул, 8 (3852) 69-60-75

**Кондратюк Евгений Васильевич** – к.т.н., доцент кафедры «Химическая техника и инженерная экология» Алтайский государственный технический университет Им. И.И.Ползунова, Барнаул

**Комарова Лариса Федоровна** – д.т.н., профессор зав.кафедрой «Химическая техника и инженерная экология» Алтайский государственный технический университет Им. И.И.Ползунова, Барнаул

**Buravlev Vadim O.** – post-graduate student Department of Chemical equipment and engineering ecology «Polzunov Altai State Technical University», Barnaul, e-mail: [masta54@mail.ru](mailto:masta54@mail.ru)

**Kondratjuk Evgeniy V.** - assistant professor Candidate of technical science Department of Chemical equipment and engineering ecology «Polzunov Altai State Technical University», Barnaul

**Komarova Larisa F.** - Doctor of technical science professor Department of Chemical equipment and engineering ecology «Polzunov Altai State Technical University», Barnaul